

**Absorptionsspektren einiger aromatischer
Aldehyde, sowie einiger Pyrogallolderivate
und ihre Beziehung zum Ligninproblem.**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der

**Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin**

Von

Erwin Grochtmann
aus Avenwedde (Westfalen)

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 7. 1932

Tag der Promotion: 7. Oktober 1932.

Druck von Gebrüder Hoffmann, Charlottenburg, Schillerstraße 44.

Referenten: Prof. Dr. Haber
Prof. Dr. Bodenstein.



Die vorliegende Arbeit wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem, ausgeführt. Dem Leiter des Institutes, Herrn Professor Dr. R. O. Herzog, bin ich für die mir jederzeit gewährte Hilfe zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Insbesondere möchte ich Herrn Dr. A. Hillmer, der mich stets in lebenswürdiger Weise mit Rat und Tat unterstützte, meinen herzlichsten Dank aussprechen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533911_0046

Inhalt.

	Seite
A. Einleitung	7
B. Allgemeiner Teil	12
I. Die Absorptionsspektren	12
a. Aromatische Aldehyde	12
1) Benzaldehyd	12
2) p-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd	15
3) Protocatechualdehyd, Vanillin, Iso-vanillin, Veratrum- aldehyd	18
4) Gallusaldehyd, Syringaaldehyd, Trimethylgallusaldehyd	19
5) Zimtaldehyd	20
6) Hydrozimtaldehyd	21
b. Pyrogallolderivate	22
1) Pyrogallol, 1,3-Dimethylpyrogallol, Pyrogallol-1-methyl- äther, Trimethylpyrogallol	22
2) Elemicin	23
3) Iso-elemicin	25
c. Der Einfluß des Lösungsmittels	26
II. Vergleich der Absorptionsspektren des Lignins mit denen der Pyrogallolderivate	27
C. Experimenteller Teil	38
I. Die Darstellung und Reinigung der Substanzen	38
Benzaldehyd	38
p-Oxybenzaldehyd	38
Anisaldehyd	38
Protocatechualdehyd	38
Vanillin	39
Iso-vanillin	39
Veratrumaldehyd	39
Gallusaldehyd	39
Syringaaldehyd	40
Trimethylgallusaldehyd	40
Zimtaldehyd	40
Hydrozimtaldehyd	41

	Seite
Guajacol	41
Pyrogallol	41
Pyrogallol-1-methyläther	41
1, 3-Dimethylpyrogallol	42
Trimethylpyrogallol	42
Elemicin	43
Iso-elemicin	43
II. Die Methode der Absorptionsaufnahmen	43
D. Zusammenfassung	45
E. Anhang	47
I. Die Tabellen der Extinktionskoeffizienten	47
II. Die Absorptionskurven	88

Einführung.

Von R. O. Herzog und A. Hillmer¹⁾ wurde die Ultraviolett-Absorptionsspektroskopie als Methode bei der Konstitutionsforschung des Lignins eingeführt.

Zunächst galt es, die Frage zu entscheiden, ob im Lignin vorwiegend aliphatische oder hydroaromatische Gruppierungen oder aber ein Benzolring, insonderheit Derivate ein- oder mehrwertiger Phenole als Baugruppe vorlägen. Bereits die ersten Ergebnisse sprachen deutlich für das Vorhandensein einer Baugruppe von aromatischer Struktur.

Zum exakteren Vergleich und zur näheren Charakterisierung des Ligninspektrums wurden im Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie die Ultraviolett-Absorptionsspektren von Derivaten des Benzols, Phenols, Brenzcatechins und Pyrogallols quantitativ bestimmt. Es wurde der Versuch unternommen festzustellen, ob Gesetzmäßigkeiten im Spektrum je nach Veränderung des Kerns oder der Seitenkette vorlägen, auf Grund derer Rückschlüsse auf das Lignin zu ziehen seien.

Als wesentlichste Regeln, die auch in dieser Arbeit bestätigt gefunden wurden, stellten R. O. Herzog und A. Hillmer²⁾ auf:

1. Der Eintritt einer Seitenkette mit gesättigtem alpha-ständigen C-Atom ruft keine wesentliche Veränderung des Spektrums hervor.

2. Der Eintritt einer C=O- oder C=C-Bindung in alpha-Stellung zum Kern bewirkt ein wesentlich anderes Aussehen der Absorptionsbande des Benzols im mittleren Ultraviolett.

1) R. O. Herzog und A. Hillmer, B. 60, 365 (1927); Ztschr. physiol. Chem. 168, 117 (1927); B. 62, 1600 (1929); B. 64, 1288 (1931).

2) R. O. Herzog u. A. Hillmer, Der Papierfabrikant, 30, 205 (1932); vergl. auch A. Hillmer und E. Paersch, Zeitschr. physikal. Chem. 1932 im Druck.

3. Die Spektren der Baugruppen der untersuchten Substanzen ergeben im wesentlichen additiv das Spektrum der Substanz, sofern die Bedingungen, die unter 1. und 2. genannt sind, hierbei beachtet werden.

Die genannten drei Regeln konnten in dieser Arbeit bei der Diskussion der Ligninkurven mit Erfolg verwandt werden.

Bevor die einzelnen Spektren der aufgenommenen Substanzen behandelt werden, ist es vorteilhaft festzustellen, ob für die einzelnen Chromophore $C=C$, $C=O$, sowie für den Benzolring als solchen besondere Spektralgebiete und Merkmale aus bisher vorliegenden Arbeiten zu entnehmen sind.

Bei allen Substanzen mit einer Aethylenbindung, sowohl bei aliphatischen Körpern wie bei solchen mit Ringstruktur wurde stets eine charakteristische Bande im kurzwelligen Ultraviolett gefunden.³⁾ Es handelt sich um eine recht hohe und breite Bande. Der molare Extinktionskoeffizient erreicht zumeist eine Höhe von über 10 000. Die Wellenlänge des Maximums liegt zwischen 250 und 200 $m\mu$.

Im mittleren Ultraviolett befindet sich eine charakteristische Absorptionsbande für das Benzol. Die gequantelten Schwingungsbanden, die hier auftreten, führt V. Henri⁴⁾ auf das gegenseitige Schwingen zweier Chromophorgruppen zurück. Derselbe schließt auf elektrische Polarität dieser Gruppen im Benzol.

Die Annahme von polaren Gruppen und ihren Wechselwirkungen ist für die Spektren des Benzols und seiner Derivate sowie für andere Chromophore zu den verschiedensten Erklärungen herangezogen worden. Scheible⁵⁾ führt hierauf die Bandenverschiebung positiver oder negativer Gruppen zurück. Positiv nennt er die Aethylenbindung $C=C$, negativ den Chromophor $C=O$. K. L. Wolf⁶⁾ stimmt dieser Zuteilung nicht zu. Z. B. schreibt er der Elektronenkonfiguration der $C=O$ -Gruppe die Edelgasstruktur einer gesättigten Achterschale zu und möchte deshalb nicht von negativer Gruppe

3) Menczel, Ztschr. physikal. Chem. (A) 125, 175 (1927).

4) V. Henri, Structures des molécules, Paris 1925.

5) Scheible, B. 58, 599 (1925). B. 59, 2617/28 (1926).

6) K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 65 (1929).

sprechen. In der Verschiebung der Schwingungsbanden will Wolf jedoch den Einfluß einer alternierenden Polarität festgestellt haben.

Es sind hier ein paar allgemeine Bemerkungen über die Bedeutung der Verschiebung einer Bande nach dem kurz- bzw. langwelligen Spektralgebiet notwendig.

Die fundamentale Gleichung

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu$$

gibt uns die Energiedifferenz zwischen dem Endzustand E_2 und dem Anfangszustand E_1 . Die absorbierte Energie $h \cdot \nu$ ist die Energie der Anregung, die notwendig ist, um vom Zustand E_1 zum Zustand E_2 zu gelangen. Ueber die energetischen Bedingungen der Verschiebung der Absorption nach kürzeren bzw. längeren Wellen ist nur dann etwas auszusagen in Hinsicht auf den mehr oder weniger gesättigten Charakter der zu vergleichenden Körper, wenn die jeweiligen Anfangs- und Endzustände bekannt sind. Gleichen Endzustand vorausgesetzt, bedeutet also eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen einen höheren Energiegehalt der Ausgangssubstanz. Ramat-Lucas⁷⁾ scheint eine andere Deutung geben zu wollen, wenn sie die Absorption im Gebiet der längeren Wellen der stabileren Form eines isomeren Körperpaares zuschreibt. Sie betont, daß die Forderungen der Radiochemie ihrer Beobachtung und Folgerung entgegenstehen.

Der molare Extinktionskoeffizient des Benzols erreicht im mittleren Ultraviolett eine Maximalhöhe von $\log \epsilon = 2,35$. Die Höhe dieser Bande ist von der Häufigkeit der Konjugation der Doppelbindungen außergewöhnlich stark abhängig und zeigt darin bemerkenswerte Unterschiede gegenüber der kurzwelligen Absorptionsbande der Aethylenbindung.

In folgender Tabelle seien einige entsprechende Körper zur Erläuterung zusammengestellt:

7) Ramat-Lucas, C. r. 186, 1848/50 (1928).

	mittl. Wellenlänge m μ	U. V. log ϵ	kurzwell. Wellenlänge m μ	U. V. log ϵ
Pyrrol ⁸⁾	270	+ 0,8	214	3,8
Furan ⁸⁾	240	0,0	221	3,4
Thiophen ⁸⁾	269	—0,8	238	3,6
Pyridin ⁸⁾	250	+ 3,3	200	3,5
Benzol ⁹⁾	254	2,3	200	3,9
Furan ⁸⁾	240	0,0	221	3,4
Furfurylalkohol ⁸⁾	263	2,0	205	3,9
Furfurol ⁸⁾	268	3,8	212	4,2
Benzol ⁹⁾	254	2,3	200	3,9
Propenylbenzol ¹⁰⁾	263	3,3		
Zimtaldehyd	278	4,35	224	4,15
Brenzcatechin ¹¹⁾	276	3,55	304	3,65
Iso-Eugenol ¹²⁾	263	4,2	221	4,2
Ferulaaldehyd ¹³⁾	340	5,3		

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß das p=Chinon im Ultraviolett die gleiche Absorptionshöhe aufweist wie Benzol, während seine kurzwellige Äthylenbande die gleiche Höhe und spektrale Lage besitzt wie Benzaldehyd. Letzterer Befund scheint mit der konjugierten Doppelbindung $C=C-C=O$ in enger Beziehung zu stehen ¹⁴⁾. Welche Rolle bei dieser Bande im mittleren Ultraviolett speziell der Ringstruktur zuzuschreiben ist, ist noch keineswegs entschieden.

Das Spektrum des Benzolringes im mittleren Ultraviolett ist für Derivate des Benzols, Phenols, Brenzcatechins und Pyrogallols im Hinblick auf den Vergleich mit dem Spektrum des Lignins im Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie systematisch untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit ist vor allem

8) F. Menczel, Ztschr. physikal. Chem. (A) 125, 161 (1927).

8) F. Menczel, Ztschr. physikal. Chem. (A) 125, 161 (1927).

9) V. Henri, Etudes de Photochimie, Paris 1919.

10) P. Schorning, Diss. Berlin 1933.

11) P. Steiner, C. r. 175, 365 (1922).

12) E. Paersch, Diss. Berlin 1932.

13) E. Hellriegel, Diss. Berlin 1930.

14) Scheibe, B. 59, 2617/28 (1926).

1. das Spektrum einiger aromatischer Aldehyde,
2. das Spektrum des Pyrogallols und einiger Derivate desselben festgestellt worden und
3. wurde das Spektrum des Lignins mit dem des Pyrogallols und seiner Derivate mit Erfolg in Beziehung gebracht.

B. Allgemeiner Teil.

I. Absorptionsspektren.

Benzaldehyd.

Das Spektrum des Benzaldehyds ist in alkoholischer Lösung bereits von V. Henri¹⁵⁾ untersucht worden. Desgleichen hat V. Henri mittels ultravioletter Strahlen die photochemische Zersetzung quantitativ in CO und Benzol durchgeführt¹⁶⁾. Die Veröffentlichung der Analyse des Dampfspektrums stellt V. Henri in den „Leipziger Vorträgen“ in Aussicht¹⁷⁾.

Um ein vergleichbares Spektrum von Benzaldehyd und den übrigen Aldehyden zu besitzen, wurde von mir das Spektrum in Hexanlösung und in Wasser festgestellt. Gegenüber der Aufnahme in wäßriger und alkoholischer Lösung finden wir in Hexan eine bedeutend bessere Ausprägung der drei Hauptteile des Spektrums. Die Aldehydgruppe zeigt mit einem Maximum bei $\nu = 328 \text{ m}\mu$ und $\log \epsilon = 1,33$ mehrere zum Teil gut ausgeprägte Einzelbanden, während in alkoholischer und wäßriger Lösung keine Feinstruktur vorhanden, und das Maximum nur durch einen Knick in der Absorptionskurve angedeutet ist. Teil II, wohl das eigentliche Spektrum des Benzolkerns im mittleren Ultraviolett, zerfällt in drei Banden, von denen die ersten zwei gut ausgeprägt sind.

$$1. \quad \lambda = 288 \text{ m}\mu \quad \log \epsilon = 2,95$$

$$2. \quad \lambda = 278 \text{ m}\mu \quad \log \epsilon = 3,05$$

$$3. \quad \lambda = 273 \text{ m}\mu \quad \log \epsilon = 2,95$$

Die dritte Bande ist nur als Knick angedeutet. In wäßriger und alkoholischer Lösung ist im mittleren Ultraviolett keine Unterteilung

15) V. Henri, *Etudes de Photochimie*, Paris 1919, 144.

16) V. Henri, *Trans. Farad. Soc.* 25, 765 (1929).

17) V. Henri, in: „Leipziger Vorträge“ Leipzig, 1931, 134.

festzustellen, in Wasser zeigt sich anstelle eines ausgeprägten Maximums nur ein ziemlich flacher Knick.

Die kurzwellige Bande erreicht in Hexan ihr Maximum bei $\lambda = 240 \text{ m}\mu$ und $\log \epsilon = 4,1$. Die Unterteilung dieser Bande ist auf den photographischen Platten nur schwach zu erkennen.

Gegenüber dem Benzol sind die Absorptionsbanden im mittleren und äußeren Ultraviolett außergewöhnlich stark nach dem langwelligen Spektralgebiet verschoben, wie die Gegenüberstellung der Hauptdaten zeigt.

	Carbonylchromophor		Benzolchromophor					
	$\text{m}\mu$	$\log \epsilon$	Mittleres U. V.				Aeuß. U. V.	
	$\text{m}\mu$	$\log \epsilon$	$\text{m}\mu$	$\log \epsilon$	$\text{m}\mu$	$\log \epsilon$	$\text{m}\mu$	$\log \epsilon$
Benzol			288	2,94	278	3,05	240	4,10
Benzaldehyd	303	1,33	261	2,25	255	2,35	200	3,90

Wesentlich für eine Verschiebung dürfte es sein, daß ein zweiter Chromophor in Nachbarschaft des ersteren in das Molekül eintritt¹⁸⁾.

Scheibe¹⁹⁾ fußt in seiner Theorie über die Verschiebung der Absorptionsbanden auf den Einfluß stark polarer Gruppen. Es soll dabei gleichgültig sein, ob diese Gruppen sich im Molekül selber oder im Lösungsmittel befinden. Er wählt zur Erklärung eine besondere Schreibweise mit Angabe der elektrischen Ladungsverteilung. Für den Benzaldehyd würden wir wie folgt formulieren müssen:



Scheibe glaubt folgern zu können, daß das Wasser als starker Dipolkörper in gleichem Sinn auf die Verschiebung der Ultraviolett-Absorption wirken müsse wie die Aldehydgruppe. Er verlangt, daß die Absorptionsbande des Benzols im mittleren Ultra-

18) A. Hillmer u. E. Paersch, Ztschr. physikal. Chem. 1932, im Druck.

19) Scheibe, B. 57, 1330 (1924); B. 58, 568 (1925); B 59, 1321, 2617 (1926); B. 60, 1406 (1927).

Das Spektrum des p-Oxybenzaldehyds zeigt, mit welcher Vorsicht eine Regel über die Absorption der Benzolkörper aufgestellt werden muß. Während z. B. K. L. Wolf²⁴⁾ für eine Reihe von in para-Stellung substituierten Benzolderivaten, p-Chlorphenol, p-Toluidin, p-Chlornitrobenzol feststellen konnte, daß die Rotverschiebung sich additiv aus der Einzelverschiebung der Substituenten ohne Rücksicht auf die elektrische Ladung derselben zusammensetzt, ist beim p-Oxybenzaldehyd davon keine Rede.

Die folgende Zusammenstellung möge dies veranschaulichen:

Benzol	255 m μ	
		Diff. = 23 m μ
Benzaldehyd	278 m μ	
Benzol	255 m μ	
		Diff. = 15 m μ
Phenol	270 m μ	
		Summe = 38 m μ
Benzol	255 m μ	
		Diff. = 16 m μ
p-Oxybenzaldehyd	271 m μ	

Im Anschluß an die Schreibweise von Scheibe müssen Benzaldehyd und p-Oxybenzaldehyd wie folgt formuliert werden:



Die Größe der Rotverschiebung zeigt, daß diese Schreibweise den Vorgang der Bandenverschiebung nicht zu erfassen vermag. Für die kurzwellige Äthylenbande gilt die gleiche Betrachtung. Gegenüber dem Benzaldehyd ist beim p-Oxybenzaldehyd die Verbreiterung der Absorptionsbande im mittleren Ultraviolett in Richtung zum kurzwelligen Spektralgebiet hervorzuheben. Der Anstieg der Kurve auf der Seite längerer Wellen ist beim p-Oxybenzalde-

²⁴⁾ K. L. Wolf u. Herold, Ztschr. physikal. Chem. (B) 13, 201/31 (1931).

hyd ebenso steil und an der gleichen Stelle wie beim Benzaldehyd. Die Erhöhung der Absorption im mittleren Ultraviolett beim Uebergang vom Phenol zum p-Oxybenzaldehyd ist etwa die gleiche wie beim Eintritt der Aldehydgruppe in das Benzol:

Phenol $\log \epsilon_{\max} = 3,4$

p-Oxybenzaldehyd $\log \epsilon_{\max} = 4,2$

d. h. letzterer absorbiert etwa sechsmal so stark.

Die kurzwellige Bande weist in der Absorptionshöhe sowie in der spektralen Lage gegenüber dem Phenol keinen nennenswerten Unterschied auf.

Die Aldehydgruppe scheint gegenüber derjenigen des Benzaldehyds eigenartiger Weise erheblich stärker zu absorbieren.

	Carbonylchromophor	
	Wellenlänge	$\log \epsilon$
Benzaldehyd	328 m μ	1,3
p-Oxybenzaldehyd	303 m μ	1,9

Das Maximum der Aldehydgruppe ist gegenüber demjenigen des Benzaldehyds um etwa 25 m μ nach kürzeren Wellen verschoben, während die Benzolbande in entgegengesetzter Richtung gewandert ist. Möglicherweise ist die Erhöhung der Carbonylbande durch teilweise Ueberlagerung bedingt. Die Bestimmung dieses Maximums ist jedoch beim p-Oxybenzaldehyd, da dasselbe nur durch einen Knick in der Absorptionskurve angedeutet ist, sehr unsicher.

In Wasser und Alkohol als Lösungsmittel tritt eine Verschiebung der mittleren und kurzwelligen Ultraviolettbande um etwa 10 bis 15 m μ nach längeren Wellen ein. Zugleich findet eine Verbreiterung der Bande statt. Der Anstieg der Absorptionskurve in diesen beiden Lösungsmitteln ist nicht mehr steil wie in Aether. Bei etwa $\lambda = 333 \text{ m}\mu$ und $\log \epsilon = 2,5$ ist ein Knick zu bemerken. Ob dieser Knick dem Benzolkern oder dem Carbonylchromophor zuzuordnen ist, läßt sich nach dem bisherigen Material nicht entscheiden.

Ueber die Veränderung der Lage der Aldehydbande ist infolge der Ueberdeckung durch die Benzolbande nichts auszusagen.

Anisaldehyd zeigt gegenüber dem p-Oxybenzaldehyd keine, wie es scheint, nennenswerte Veränderung in der Struktur und Lage des Spektrums. Es muß jedoch bemerkt werden, daß

der p-Oxybenzaldehyd wegen seiner Unlöslichkeit in Hexan stattdessen in Aether aufgenommen werden mußte. Folgende Tabelle möge einen kurzen Ueberblick über die Gruppe Phenol, p-Oxybenzaldehyd und Anisaldehyd geben:

	mittleres U. V.				äußeres U. V.	
	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
Phenol	277 m μ	3,40	270 m μ	3,01	224 m μ	4,00
p-Oxybenzaldehyd	290 m μ	3,90	271 m μ	4,19	226 m μ	4,05
Anisaldehyd	288 m μ	3,70	279 m μ	4,16	221 m μ	4,15
					(4,05 i. Wasser)	

Die Absorption des Carbonylchromophors ist beim Anisaldehyd ein wenig geringer als beim p-Oxybenzaldehyd, desgl. liegt die Bande bei $\lambda = 290 \text{ m}\mu$ bei letzterem höher.

Protocatechualdehyd, Vanillin, Iso-vanillin, Veratrumaldehyd.

Diese vier vom Brenzcatechin abgeleiteten Aldehyde weisen im Lösungsspektrum keine charakteristischen Unterschiede auf. Die Hauptdaten der Absorptionskurven seien in folgender Tabelle zusammengestellt:

	mittleres U. V.				äußeres U. V.	
	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
Protocatechualdehyd	304 m μ	3,96	272 m μ	4,09	229 m μ	4,22
Vanillin	300 m μ	3,90	269 m μ	4,13	228 m μ	4,31
Iso-vanillin	300 m μ	3,80	265 m μ	4,09	228 m μ	4,34
Veratrumaldehyd	300 m μ	3,93	271 m μ	4,21	231 m μ	4,34

Protocatechualdehyd wurde in Aether aufgenommen, die drei übrigen in Hexan. Der parallele Verlauf geht noch besser aus dem Kurvenbilde hervor.

Gegenüber dem p-Oxybenzaldehyd und dem Anisaldehyd ist eine Verschiebung der Absorption nach dem langwelligen Spektralgebiet erfolgt. Im mittleren Ultraviolett ist zudem eine starke Verbreiterung der Absorption zu verzeichnen. Diese Verschiebung

und Verbreiterung der Absorptionsbande geht völlig parallel den Erscheinungen, die bei den zugehörigen Grundkörpern Phenol und Brenzcatechin festgestellt wurden ²⁵⁾.

	Mittleres U. V.					
	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
Phenol	282 m μ	3,37	307 m μ	3,3	265 m μ	3,1
Brenzcatechin	285 m μ	3,31	282 m μ	3,35	275 m μ	3,32
p-Oxybenzaldehyd	290 m μ	3,90	271 m μ	4,19		
Protocatechualdehyd	304 m μ	3,96	272 m μ	4,09		

Eine Zuordnung der einzelnen Schwingungsbanden soll nicht zum Ausdruck gebracht sein.

Durch den Eintritt der Aldehydgruppe in das Brenzcatechin ist die Absorption im mittleren Ultraviolett auf den fünffachen Betrag gestiegen.

Das Spektrum des Carbonylchromophors selber macht sich in der Absorptionskurve infolge der Ueberdeckung durch die Benzolabsorption nur durch einen Knick bemerkbar und ist weder nach Lage noch nach Höhe zu bestimmen.

Wasser und Alkohol als Lösungsmittel verschieben die Absorption um etwa 15 m μ nach längeren Wellen. Zudem zeigt sich entsprechend einer Erscheinung beim Gallusaldehyd bei weiterer Verdünnung mit Wasser oder Alkohol insbesondere beim Protocatechualdehyd, d. h. einem Phenolaldehyd mit freien Phenolgruppen, eine weitere Verschiebung nach längeren Wellen.

Gallusaldehyd, Syringaaldehyd, Trimethylgallusaldehyd.

Bei den Aldehyden der Pyrogallolreihe ist im mittleren Ultraviolett nur ein einziges sehr breites Absorptionsband wahrzunehmen. Die folgende Tabelle gibt einen Ueberblick über die Hauptdaten der drei Aldehyde zugleich mit ihrem gemeinsamen Stammkörper Pyrogallol.

²⁵⁾ R. O. Herzog u. A. Hillmer, Der Papierfabrikant, 36, 205 (1932).

	mittleres U. V.		äußeres U. V.	
	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
Pyrogallol	266 m μ	2,80	229 m μ	3,80
Gallusaldehyd	291 m μ	4,00	235 m μ	4,10
Syringaaldehyd	299 m μ	4,09	229 m μ	4,20
Trimethylgallusaldehyd	284 m μ	4,00	221 m μ	4,38

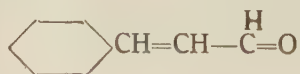
Der Syringaaldehyd zeigt eine um einen geringen Betrag höhere Absorption. Die gleiche Stellung nimmt in der Gruppe der Pyrogallole das 1,3-Dimethylpyrogallol ein.

Der Einfluß der C=O-Gruppe in alpha-Stellung zum Kern liegt in der Reihe des Pyrogallols und seiner Methyläther in einer bedeutend stärkeren Erhöhung der Absorption als bei den bisher betrachteten Phenolen. Die drei genannten Aldehyde absorbieren im mittleren Ultraviolett etwa dreizehnmal so stark wie das Pyrogallol.

Die Aldehydgruppe ist in der Absorptionskurve nur durch einen Knick erkenntlich. Weder Höhe noch Lage ist mit einiger Sicherheit anzugeben.

Alkohol und Wasser verschieben die Absorption nach längeren Wellen um 10 bis 15 m μ . Das Spektrum wird gleichzeitig verbreitert. Hervorzuheben ist auch hier, daß Gallusaldehyd und Syringaaldehyd, wohl infolge freier Hydroxylgruppen, durch weitere Verdünnung durch Wasser oder Alkohol einen Solvatationseinfluß in weiterer Verbreiterung des Spektrums nach längeren Wellen anzeigen. Bei den vollständig methylierten Aldehyden, dem Anisaldehyd, Veratrumaldehyd und Trimethylgallusaldehyd tritt ein solcher Solvatationseinfluß durch weitere Verdünnung durch Wasser oder Alkohol nicht hervor. Einen Hinweis, daß es sich um eine Solvation handelt, dürfen wir wohl in der Bildung eines kristallisierten Gallusaldehydmonohydrats aus wäßriger Lösung sehen. Trimethylgallusaldehyd seinerseits ist in Wasser sehr wenig löslich, was auf eine sehr geringe Affinität der beiden Körper hinweist.

Zimtaldehyd.

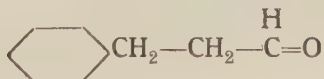


Im Zimtaldehyd haben wir einen Körper vor uns, der in alpha-Stellung zum Benzolkern eine C=C-Bindung und zu dieser wieder konjugiert eine C=O-Doppelbindung besitzt. Ausgehend vom Benzolkern ist beim Eintritt der alpha-ständigen C=C-Bindung, d. h. beim Uebergang zum Propenylbenzol²⁶⁾, die Absorption von $\log \epsilon_{\max} = 2,3$ (Benzol) auf $\log \epsilon_{\max} = 3,3$ (Propenylbenzol) gestiegen. Der weitere Eintritt der C=O-Gruppe in Konjugation erhöht die Absorption im mittleren Ultraviolett auf $\log \epsilon = 4,35$ für Zimtaldehyd. Die Absorption ist somit auf das zehn mal zehn- = hundertfache gestiegen.

Das Absorptionsspektrum der Zimtsäure²⁷⁾ stimmt mit dem des Zimtaldehyds weitgehend überein.

	mittleres U. V.		äußeres U. V.	
	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
Zimtaldehyd	278 m μ	4,35	224 m μ	4,15
Zimtsäure	270 m μ	4,35	226 m μ	4,20

Hydrozimtaldehyd.



Der Hydrozimtaldehyd zeigt deutlich den Unterschied der Einwirkung der Aldehydgruppe auf die Absorption des Benzolringes, je nachdem diese direkt am Kern, in doppelter Konjugation zu demselben wie beim Zimtaldehyd oder wie in diesem Falle in gamma-Stellung sich befindet, während in alpha- und beta-Stellung gesättigte Kohlenstoffatome stehen²⁸⁾. Die Schwingungen des Benzolkerns werden in letzterem Falle offenbar nur wenig gestört. Das Kernspektrum zeigt deutlich Schwingungsfineinstruktur. Die Absorptionshöhe ist dieselbe wie beim Benzol.

26) P. Schorning, Diss. Berlin 1933.

27) V. Henri, Etudes de Photochimie Paris 1919.

28) A. Hillmer u. E. Paersch, Ztschr. physikal. Chem. (A) 161, 46, 58 (1932).

Die Bandenmaxima des Hydrozimaldehyds seien etwa entsprechenden des Benzols gegenübergestellt.

	mittleres U. V.								äuß. U. V.	
	$m\mu$	$\log \epsilon$	$m\mu$	$\log \epsilon$	$m\mu$	$\log \epsilon$	$m\mu$	$\log \epsilon$	$m\mu$	$\log \epsilon$
Hydrozimt-										
aldehyd	268	2,6	267	2,07	260	2,33	235	1,77	221	2,85
Benzol	261	2,25	„	„	255	2,35	221	0,62	204	3,92

Die Verschiebung nach längeren Wellen ist deutlich. Ebenso ist die kurzwellige Bande nach dem Anstieg der Kurve zu urteilen nach dem roten Spektralgebiet verschoben. Jedoch liegt das Maximum über $\lambda = 221 m\mu$ hinaus und ist weder nach Lage noch Höhe abzulesen.

Das Spektrum der Aldehydgruppe stimmt der Struktur nach mit dem der rein aliphatischen Körper überein. Die Verschiebung nach dem langwelligen Spektralgebiet beträgt gegenüber Propionaldehyd²⁹⁾ etwa $14 m\mu$. Die Absorption der Aldehydgruppe ist beim Hydrozimaldehyd stärker wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

	Carbonylchromophor	
	λ	$\log \epsilon$
Hydrozimaldehyd	292 $m\mu$	1,50
Propionaldehyd	288 $m\mu$	1,25

In Alkohol erfährt die Aldehydbande eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen, die beiden Benzolbanden eine sehr geringe Verschiebung nach längeren Wellen.

Pyrogallol, Pyrogallol-1-methyläther, 1,3-Dimethylpyrogallol, Trimethylpyrogallol.

Die vier Pyrogallole zeigen im wesentlichen dasselbe Spektrum. Im mittleren Ultraviolett sind wie bei dem Brenzcatechin und seinen Methyläthern drei Banden wahrzunehmen, die allerdings infolge Zusammenrückens nicht so scharf ausgeprägt sind. Die Absorptionsstärke dieser Banden ist beim Pyrogallol und seinen Methyläthern

29) K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. (A) 12, 165 (1931).

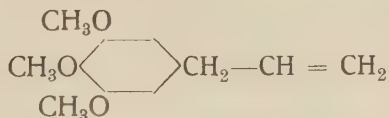
auf ein Drittel bis ein Fünftel des Betrages des Brenzcatechins gesunken. Während die Absorptionsbanden auf der Seite längerer Wellen gegenüber dem Brenzcatechin nach dem kurzwelligen Spektralgebiet hin verschoben sind, ist die kurzwellige Bande in entgegengesetzter Richtung gewandert. Die Banden sind zusammengedrückt. Den besten Ueberblick hierüber geben die in einer Tafel zusammengestellten Absorptionskurven des Pyrogallols, seiner Methyläther und des Guajacols. (Tafel 11).

An dieser Stelle seien in einer Tabelle nur die aus den Kurven sicher zu entnehmenden zwei Maxima im mittleren Ultraviolett zusammengestellt. Die Substanzen sind in Hexan aufgenommen, Pyrogallol jedoch in Alkohol und in Äther. Diese beiden Aufnahmen zeigen jedoch keinen nennenswerten Unterschied.

	λ	mittleres U. V.	
		$\log \epsilon$	$\log \epsilon$
Pyrogallol-1-methyläther	275 m μ	2,59	266 m μ 2,81
Pyrogallol	275 m μ	2,77	266 m μ 2,92
1,3-Dimethylpyrogallol	276 m μ	2,92	268 m μ 3,02
Trimethylpyrogallol	275 m μ	2,65	267 m μ 2,80
Guajacol	281 m μ	3,33	276 m μ 3,45

Das Phloroglucin³⁰⁾ zeigt mit dem Spektrum des Pyrogallols weitgehende Uebereinstimmung. Das Maximum liegt bei $\lambda = 274 \text{ m}\mu$ mit einer Absorptionshöhe von $\log \epsilon = 2,58$.

Elemicin.



Das Spektrum des Elemicins reiht sich gut denen der Allylverbindungen des Benzols, des Phenols und des Brenzcatechins an³¹⁾. Das Spektrum des Stammkörpers, des Pyrogallols, wird

30) R. A. Morton u. E. Rogger, Journ. Chem. Soc. London 127, 2698 (1925).

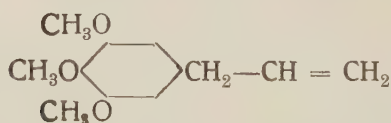
31) P. Schorning, Diss. Berlin 1933.

auch in diesem Falle durch den Eintritt einer Seitenkette mit gesättigtem alpha-ständigen C-Atom nicht wesentlich verändert.

	λ	mittleres U. V.		äußeres U. V.	
		$\log \epsilon$	λ $\log \epsilon$	λ $\log \epsilon$	
			2,90 i. Alkohol		
Pyrogallol	275 m μ	2,60	266 m μ	2,80	229 m μ 3,80
Elemicin	278 m μ	2,85	270 m μ	2,90	223 m μ 4,00

Das Maximum des Elemicinspektrums ist gegenüber dem des Pyrogallols im mittleren Ultraviolett um etwa 4 m μ nach längeren Wellen verschoben, die Absorptionshöhe ist dieselbe, wenn das in Alkohol aufgenommene Pyrogallol zum Vergleich herangezogen wird. Die drei Schwingungsbanden des Elemicins im mittleren Ultraviolett sind nur durch Knicke in der Absorptionskurve angedeutet. Auf die evtl. Bedeutung des Absorptionsspektrums des Elemicins für das Ligninproblem wird weiter unten einzugehen sein.

Das Myristicin³¹⁾.



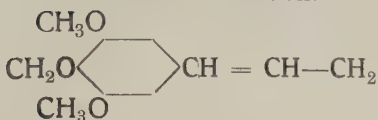
ist im allgemeinen Verlauf der Absorptionskurve dem Elemicin recht ähnlich, doch absorbiert es im mittleren Ultraviolett etwa doppelt so stark wie das Elemicin.

	mittleres U. V.		äußeres U. V.	
	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
Elemicin	270 m μ	2,90	223 m μ	4,0
Myristicin	278 m μ	3,19	229 m μ	3,9

Aehnliche Unterschiede wurden zwischen der Allylverbindung des Brenzcatechindimethyläthers (Eugenolmethyläther) und der des Brenzcatechinmethyläthers (Safrol) festgestellt³¹⁾.

31) P. Schorning, Diss. Berlin 1933.

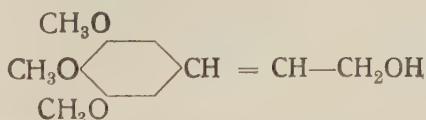
Iso-elemicin.



Das Isoelemicin zeigt einen Verlauf der Absorptionskurve, der dem der Propenylverbindungen des Benzols, Phenols und Brenzcatechins entspricht ³¹⁾. Der Eintritt einer C=C-Bindung in alpha-Stellung zum Kern bewirkt auch in der Pyrogallolreihe die gleiche Erhöhung der Absorption im mittleren Ultraviolett wie eine zum Kern alpha-ständige Aldehydgruppe. Die Absorptionskurven des Isoelemicins und des Isomyristicins ³¹⁾ sind nahezu identisch. Die Absorptionsstärke ist etwa fünfzehnmal so stark wie die des Pyrogallols. Die Aldehyde des Pyrogallols sind in ihrer Absorptionskurve gegenüber dem Isoelemicin im mittleren Ultraviolett deutlich nach längeren Wellen verschoben. In der Reihe des Benzols, Phenols und Brenzcatechins ist derselbe Effekt, wenngleich z. T. in bedeutend geringerem Maße, wahrzunehmen.

Während zudem beim Isoelemicin bei etwa $\lambda = 290 \text{ m}\mu$ und $\log \epsilon = 3,6$ durch einen Knick ein zweites Maximum angedeutet ist, zeigen die Gallusaldehyde nur ein einziges recht breites Absorptionsband.

Auch das Syringin³²⁾



zeigt nahezu das gleiche Absorptionsspektrum wie das Isoelemicin.

Die folgende Tabelle gebe eine kurze Uebersicht.

	mittleres U. V.	äußeres U. V.
	λ	λ
	$\log \epsilon$	$\log \epsilon$
Trimethylpyrogallol	266 $\text{m}\mu$ 2,80	229 $\text{m}\mu$ 3,72
Trimethylgallusaldehyd	282 $\text{m}\mu$ 4,00	221 $\text{m}\mu$ 4,38
Isoelemicin	267 $\text{m}\mu$ 4,10	221 $\text{m}\mu$ 4,40
Isomyristicin	284 $\text{m}\mu$ 4,00	226 $\text{m}\mu$ 4,40
Syringin	267 $\text{m}\mu$ 4,20	229 $\text{m}\mu$ 4,40

31) P. Schorning, Diss. Berlin 1933.

32) A. Hillmer, noch nicht veröffentlicht.

Lösungsmiteleinfluß.

Ueber den beobachteten Einfluß des Lösungsmittels sind nur wenige generelle Bemerkungen zu machen. Soweit eine sichere Bandenverschiebung zu erkennen ist, erfolgt dieselbe in dem von Scheibe³³⁾ angegebenen Sinne. Beim Uebergang von Hexan oder Aether zu Alkohol und Wasser als Lösungsmittel wird die Absorptionsbande des Benzolkerns im mittleren sowie im kurzwelligen Ultraviolett in Richtung zum langwelligen Spektralgebiet verschoben. Das Absorptionsband des Carbonylchromophors rückt in entgegengesetzter Richtung nach dem Gebiet kürzerer Wellen. Vor allem zeigten die Aldehyde eine große Empfindlichkeit gegenüber Lösungsmittel aus Molekülen mit großem Dipolmoment. Selbst Körper wie das Pyrogallol mit drei freien Hydroxylgruppen zeigten nur eine sehr geringe Beeinflussung durch das Lösungsmittel.

Es hat den Anschein, daß bestimmte Absorptionsbanden dem Lösungsmiteleinfluß besonders stark unterliegen. Dies trat vor allem beim Protocatechualdehyd, Syringaaldehyd und Gallusaldehyd hervor. Vornehmlich bei diesen Aldehyden wurde die Beobachtung gemacht, daß mit steigender Verdünnung durch Wasser oder Alkohol an bestimmten Stellen des Spektrums eine Verschiebung nach längeren Wellen eintrat. Dieser Effekt ist offenbar auf eine weitere Hydratation zurückzuführen. Ein Beleg für diese Ansicht darf wohl darin gesehen werden, daß der dem Lösungseinfluß durch weitere Verdünnung stark unterliegende Gallusaldehyd ein kristallisiertes Gallusaldehydmonohydrat bildet. Der Trimethylgallusaldehyd seinerseits, der bei weiterer Verdünnung mit Wasser keine Absorptionsverschiebung erleidet, ist in Wasser sehr schwer löslich, d. h. er besitzt im Gegensatz zum Gallusaldehyd eine sehr geringe Affinität zum Wasser.

Bei der Deutung der Verschiebung der Absorption durch das Lösungsmittel muß Vorsicht angewandt werden. So deutet z. B. K. Wagner³⁴⁾, ein Schüler von R a s s o w, in seiner Dissertation die Verschiebung der Ligninbande bei der Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel als die Wirkung einer höheren Polymeri-

33) Scheibe, B. 57, 1330 (1924); B. 85, 586 (1925); B. 59, 1321, 2617 (1926) B. 60, 1406 (1927).

34) K. Wagner, Diss. Leipzig 1931,

sation des Lignins. Es soll hier nicht Stellung dazu genommen werden, ob in diesem Lösungsmittel eine Polymerisation des Lignins eintritt oder nicht. Die Entscheidung darüber dürfte an erster Stelle den Methoden der Molekulargewichtsbestimmung vorbehalten sein. Immerhin deuten die Ergebnisse dieser Arbeit darauf hin, daß aus einer Absorptionsverschiebung durch das Lösungsmittel auch beim Lignin nicht ohne weiteres auf einen höheren Polymerisationsgrad geschlossen werden kann. Ebenso gut mag die Ursache in einem Dipoleinfluß bzw. einem solchen der Solvation durch das Lösungsmittel begründet sein.

Es sei hier noch erwähnt, daß eine Verschiebung des Ligninspektrums bei weiterer Verdünnung mit Wasser von Fräulein Dr. Karstens sowie von Frau Dr. Nowakowska im Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie beobachtet wurde. Vielleicht liegt hier ein Hinweis auf stark polare Gruppen im Lignin, und es mag ettl. darauf hindeuten, daß außer phenolischem Sauerstoff noch Oxyd- oder Ketogruppen vorhanden sind.

II. Vergleich der Absorptionsspektren des Lignins mit denen der Pyrogallolderivate.

Mit der vorliegenden Arbeit kann die Diskussion des Ligninproblems auf Grund der Spektralanalyse auf die Abkömmlinge des Pyrogallols ausgedehnt werden. Als Grundsubstanz werden für den Aufbau des Lignins Verbindungen, die sich vom Brenzcatechin oder Pyrogallol bzw. deren Aethern ableiten, diskutiert. Die Ähnlichkeit der Spektren des Lignins und der zweiwertigen Phenole, vor allen eines durch Oxydation entstandenen Polymerisationsproduktes des Iso-eugenols wurde von R. O. Herzog, A. Hillmer und E. Paersch gezeigt³⁵⁾.

Für den Aufbau des Lignins aus Pyrogallolderivaten sprachen eigentlich nur wenige Hinweise. Im Buchenholzkreosot sind zuerst von A. W. Hofmann³⁶⁾ verschiedene Methyläther des Pyro-

35) R. O. Herzog u. A. Hillmer, B. 60, 365 (1927); Ztschr. physiol. Chem. 168, 117 (1927); B. 62, 1600 (1929); B. 64, 1288 (1931); E. Paersch, Diss. Berlin 1932.

36) A. W. Hofmann, B. 11, 1455 (1878); B. 11, 1372 (1879).

gallols gefunden worden. Ein anderer Hinweis wurde im Methoxylgehalt des Buchenholzlignins sowie dessen Spaltprodukten gesehen. Dies sind vielleicht die einzigen Belege geblieben.

Im folgenden soll zunächst einmal untersucht werden, ob es sich bei den Pyrogallolderivaten ebenfalls ³⁷⁾ bestätigt, daß eine C=C- oder C=O-Doppelbindung in alpha-Stellung zum Kern nach dem spektralen Befunde nicht möglich sind.

An Pyrogallolabkömmlingen mit einer Aldehydgruppe in alpha-Stellung zum Kern sind der Gallusaldehyd, Syringaaldehyd und Trimethylgallusaldehyd aufgenommen. Der Kurventypus dieser Aldehyde hat mit dem des Lignins gleich welcher Herkunft keine Ähnlichkeit. Die Lage des Maximums der Ligninkurven befindet sich bei $\lambda = 288 \text{ m}\mu$ bis $270 \text{ m}\mu$, dasjenige des Gallusaldehyds liegt bei $\lambda = 294 \text{ m}\mu$. Diese Lage allein ist jedoch nach der Art dieser Spektren nicht als beweisführend anzusehen. Die genannten Gallusaldehyde sowie der Myristicinaldehyd ³⁸⁾ weisen eine sehr breite Bande mit einem steilen Anstieg, gut ausgeprägtem Maximum und tiefen Minimum auf. Das Ligninspektrum steigt recht flach an, und es besitzt nur ein schwaches Maximum und Minimum.

Wichtig scheint nach den Befunden der gesamten Spektralaufnahmen, die im Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie zur Aufklärung der Konstitution des Lignins an Modellsubstanzen gemacht wurden, unter anderen die Absorptionshöhe im mittleren Ultraviolett zu sein.

Der dekadische Logarithmus der molaren Extinktion ist für die Gallusaldehyde zu 4,0 bestimmt worden. Der prozentische Extinktionskoeffizient E berechnet sich hieraus nach der Formel

$$E = \epsilon \frac{m}{c}$$

Hierin bedeutet E den prozentischen Extinktionskoeffizienten, ϵ den molaren, m ist die Anzahl Mol pro Liter, c die Anzahl Gramm pro Kubikzentimeter. Hieraus ergibt sich für die Gallusaldehyde $\log E_{\text{max}} = 4,7$.

³⁷⁾ A. Hillmer u. E. Hellriegel, B. 62, 725 (1929).

³⁸⁾ P. Schorning, Diss. Berlin 1933.

Für Lignin wurde im Höchstfall $\log E_{\max} = 4,3$ bestimmt. Die Absorption der Gallusaldehyde ist somit etwa 2,5 mal so groß wie die des Lignins. Höhe und Gestalt der Absorptionskurve scheinen demnach einen Körper von der Art der Gallusaldehyde als Baugruppe des Lignins auszuschließen.

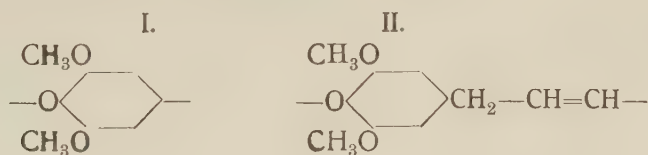
Iso-elemicin und Iso-myristicin weisen ebenfalls ein ganz anderes Spektrum auf als das Lignin. Der Anstieg ist steiler und die Bande vor allen Dingen breiter und höher als die des Lignins. $\log \epsilon_{\max}$ des Iso-elemicins ist 4,1. Daraus ergibt sich $\log E_{\max}$ zu 4,8, d. h. das Iso-elemicin absorbiert etwa 3,2 mal so stark wie das Lignin.

Ein Pyrogallolderivat mit einer C=C- oder C=O-Bindung in alpha-Stellung zum Kern dürfte hiernach als Baugruppe des Lignins ebensowenig in Frage kommen wie die entsprechenden Derivate des Brenzcatechins.

Für diese Betrachtungsweise ist es notwendig, daß sich das Spektrum des Lignins additiv aus dem Spektrum der Baugruppen ergibt. Eine entsprechende Regel ist von R. O. Herzog und A. Hillmer³⁹⁾ aufgestellt worden.

Anders liegen die Verhältnisse bei Pyrogallolabkömmlingen mit gesättigtem alpha-ständigem C-Atom. Ein solches Pyrogallolderivat nimmt v. Wacek⁴⁰⁾ als Baugruppe des Buchenholzlignins an. Zum Beweis versuchte er aus dem Buchenholzlignin durch Spaltung mit Natriumalkoholat Derivate des Pyrogallols zu erhalten. Seine zunächst ausgesprochene Vermutung, daß ein Teil der Spaltprodukte Pyrogallolkörper seien, erwies sich später als irrig.

Als Baugruppe gibt v. Wacek in seiner interessanten und fördernden Spaltungstheorie folgende zwei Gruppen an:



39) R. O. Herzog u. Hillmer, Der Papierfabrikant 30, 205 (1932).

40) v. Wacek, B. 63, 282 (1930).

Das Spektrum dieser Gruppen dürfte durch das Spektrum des Elemicins im wesentlichen gegeben sein.

V. Wacek hatte die Freundlichkeit, dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie sein Buchenäthyllignin zur Verfügung zu stellen. Der Vergleich des Absorptionsspektrums seines Lignins mit dem des Elemicins, das v. Wacek als Baugruppe des Buchenlignins ansieht, gibt ein überraschendes Resultat. Die Absorptionskurven des Elemicins und des v. Wacek'schen Buchenäthyllignins⁴¹⁾ stimmen außerordentlich weit überein. Die wesentlichsten Daten der beiden Absorptionskurven seien in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Knick		Maximum		Minimum		Knick		Endabsorp- tion
	m μ	lg E	m μ	lg E	m μ	lg E	m μ	lg E	m μ lg E
Elemicin	298	2,6	270	3,6	256	3,3	237	4,4	221 4,6
Buchenäthyllignin	303	3,4	275	3,7	263	3,6	237	4,3	226 4,6

Zu dieser Tabelle muß gesagt werden, daß der erste Knick beim Elemicin wahrscheinlich einer teilweisen Polymerisation zuzuschreiben ist. Es wurde beobachtet, daß das Elemicin nach längerem Stehen in mehreren Monaten an der Luft stark viskos geworden war und nicht mehr wie vorher in feinen Nadelchen, sondern in der Form eines zähen Breies kristallisierte.

Es erhebt sich natürlich die Frage, ob das v. Wacek'sche Präparat als rein anzusprechen ist. Von uns konnte eine Prüfung des Reinheitsgrades nicht vorgenommen werden. v. Wacek selbst gibt an, daß in seinem Buchenäthyllignin Verunreinigungen in größerem Maße nicht bemerkt werden, daß die Absorptionskurve des Buchenäthyllignins eine der bestausgeprägten Ligninkurven darstellt, die uns vorliegen. Besondere Aufmerksamkeit gebührt auch dem Anstieg der kurzwelligen Bande dieses Spektrums. Diese ist nämlich sehr stark nach dem langwelligen Spektralgebiet verschoben. Dieselbe Eigenschaft findet sich beim Elemicin und den übrigen Pyro-

41) R. O. Herzog u. A. Hillmer, B. 64, 1238 (1931).

gallolderivaten, sofern nicht eine Doppelbindung in alpha-Stellung zum Kern eingetreten ist. Diese Eigenschaft unterscheidet die Pyrogallolderivate von den Derivaten des Brenzcatechins⁴²⁾.

Um auf einen wesentlichen Unterschied gegenüber den zweiwertigen Phenolen mit gesättigtem alpha-ständigem C-Atom hinzuweisen, sei betont, daß $\log E_{\max}$ von Eugenol⁴³⁾ zu 4,2 bestimmt wurde. Eugenol absorbiert demnach dreimal so stark wie Buchenäthyllignin von v. Wacek.

Gegen eine Verunreinigung des Buchenäthyllignins kann als Argument noch der Umstand angeführt werden, daß das kurzwellige Absorptionsband mit einer Höhe von mehr als $\log E = 4,6$ dem Elemicin gleichkommt. Eine kurze Rechnung möge diese Tatsache noch weiter erläutern. Sollte die Absorption des Buchenäthyllignins im mittleren Ultraviolett nur in Folge von Verunreinigungen niedriger sein als die der meisten übrigen Lignine, so würde bei Fortnahme dieser Beimengungen die Absorption auf denselben Betrag, d. h. auf etwa $\log E = 4,2$ im mittleren Ultraviolett steigen, wenn wir einen Eugenoltyp als Baugruppe annähmen. Die Höhe der kurzwelligen Bande müßte damit gleichzeitig auf $\log E = 5,1$ steigen. Dieser Betrag ist als ungemein hoch anzusehen und übertrifft die Absorption der höchstabsorbierenden Lignine um das Doppelte. Voraussetzung für diese Rechnung ist, daß nicht etwa die Verunreinigungen bei $\lambda = 221 \text{ m}\mu$ in derselben Stärke wie das Lignin absorbieren. Ein entsprechender Aethylenkörper ist jedoch nach allen chemischen Befunden als Verunreinigung in solchem Maße unwahrscheinlich. Vor allen Dingen spricht dagegen der in der Elementaranalyse gefundene Methoxylgehalt⁴⁴⁾. Eben denselben hohen Methoxylgehalt sieht v. Wacek als einen Hinweis dafür an, daß sein Buchenäthyllignin sich von Pyrogallol ableite. Ein weiteres gleichgünstiges Beispiel eines Lignins, das solche Uebereinstimmung mit den Pyrogallolderivaten aufweist wie das v. Wacek'sche Buchenäthyllignin liegt bisher wohl nicht vor.

42) R. O. Herzog u. A. Hillmer, Der Papierfabrikant, 30, 205 (1932).

43) E. Paersch, Diss. Berlin 1932.

44) v. Wacek, B. 63, 282 (1930).

E. Hägglund und F. W. Klingstedt⁴⁵⁾ geben für ein Amyllignin der Buche und der Birke zum Teil andere Absorptionsdaten.

	Maximum m μ log E	Endabsorpt. m μ log E
1. Hägglund u. Klingstedt		
Amyllignin, Buche	275 4,1	232 4,66
Amyllignin, Birke in Alkali nach 10 Minuten	275 3,9	
Amyllignin, Birke in Alkali nach 6 Stunden	257 4,14	
2. Herzog u. Hillmer ⁴⁶⁾ .		
Buchenäthyllignin (v. Wacek)	274 3,7	226 4,6

Das erste Maximum weist z. T. einen großen Unterschied auf, während das zweite Maximum annähernd dieselbe Höhe besitzt. Es sei gleich hier bemerkt, daß v. Wacek zur Gewinnung seines Buchenäthyllignins 17%ige Salzsäure anwandte, während E. Hägglund 1%ige alkoholische Salzsäure zur Einwirkung kommen ließ.

Bei der Betrachtung der Spektren verschiedener Ligninpräparate fällt auf, daß die Ligninsulfonsäure in manchen Fällen erheblich geringer absorbieren als die Alkali-, Pektin- und Glykollignine derselben Baumgattung. Hierauf wiesen bereits R. O. Herzog und A. Hillmer⁴⁶⁾ hin. Für die Erklärung dieses Phänomens sind vor allen drei Möglichkeiten gegeben.

1. Die geringe Absorption ist durch Verunreinigungen bedingt.
2. Der Eintritt der schwefligen Säure als solcher in den Ligninkomplex vermindert die Absorption.
3. Die Absorptionsverringerung ist durch die Art der Spaltung des natürlichen Lignins durch die schweflige Säure hervorgerufen.

45) E. Hägglund u. W. Klingstedt, Ztschr. physikal. Chem. (A) 125, 295 (1931).

46) R. O. Herzog u. A. Hillmer, B. 64, 1292 (1931).

46) R. O. Herzog u. A. Hillmer, B. 64, 1292 (1931).

Zur Erläuterung von Punkt 1.) seien die Daten einiger Ligninsulfosäuren, die durch Dialyse gereinigt wurden, zusammengestellt⁴⁷⁾

		Maximum		Endabsorpt:	
		m μ	log E	m μ	log E
Ligninsulfosäure von:					
Linde	1. Reinigung	274	3,65	237	3,9
	2. „	278	3,75	235	4,3
	3. „	278	3,85	237	4,3
Rotbuche	1. „	278	3,72	235	4,4
	2. „	278	3,82	235	4,4
Whitehood	1. „	276	3,71	226	4,3
	2. „	278	3,82	235	4,4
	3. „	278	3,88	240	4,3

Die Absorption steigt, wie die Tabelle zeigt, im günstigsten Falle im mittleren Ultraviolett um 0,2 im Logarithmus des Extinktionskoeffizienten, d. h. die Absorption wurde durch Dialyse auf das 1,5-fache gesteigert. Der Absorptionsunterschied jedoch zwischen der Lindenligninsulfosäure und dem Lindenalkalilignin erhält aus der Gegenüberstellung:

Lindenligninsulfosäure	log E _{max} = 3,85
Lindenalkalilignin	log E _{max} = 4,30

Die Differenz von 0,45 bedeutet eine 2,5 fache Absorption des Lindenalkalilignins gegenüber der Lindenligninsulfosäure.

Für die Erklärung der geringen Absorption scheinen diese Differenzen in der Absorption, die vor und nach der Dialyse auftreten, nicht auszureichen. Der hohe Methoxylgehalt der einzelnen Präparate spricht gegen die Annahme von Verunreinigungen in solchem Maße. Ob vielleicht niedermolekulare Lignine von geringerer Absorption diffundieren, ist noch von keiner Seite untersucht worden.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Absorption durch den Eintritt der schwefligen Säure als solcher in den Ligninkomplex verringert wird, ist es notwendig zu wissen, ob die schweflige Säure

47) A. Hillmer u. S. Nowakowska, Cellulosechemie im Druck,

angelagert wird. Sollte die Anlagerung an einer zum Kern alpha-ständigen C=C- oder C=O-Bindung erfolgen, so wäre ein Grund für die Erniedrigung der Absorption durch die Aufhebung dieser Art Doppelbindung ohne weiteres nach den vorliegenden Befunden an Modellkörpern gegeben. Die chemischen Untersuchungen haben bisher über diese Frage keinen Aufschluß gegeben. Eine Seitenkette mit alpha-ständiger C=C-Bindung wurde bekanntlich in der Form des Ferulaaldehyds lange als mögliche Baugruppe des Lignins angesehen. Hydrierungen des Lignins verliefen jedoch negativ. Behandlungen mit Brom ergaben je nach Versuchsbedingungen derartig verschiedene Resultate, daß auf Grund dieser Untersuchungen keine Rückschlüsse gezogen werden konnten. Das stärkste Argument gegen eine Baugruppe im Lignin, die Phenolkörper mit ungesättigtem alpha-ständigem C-Atom enthielte, dürfte die Form und die Höhe des Ligninspektrums sein. Gegen den Einwand, daß durch die Art des Aufschlusses die alpha-ständige C=C- oder C=O-Doppelbindung vernichtet sein könnte, spricht der Umstand, daß unabhängig von der Art des Aufschlusses der Charakter der Absorptionskurve derselbe bleibt. Bei einer Anlagerung der schwefeligen Säure an eine C=C- oder C=O-Bindung, die sich entfernt vom Kern befindet, dürfte kein merklicher Unterschied in der Absorption stattfinden. Der Eintritt der schwefeligen Säure in den Benzolkern dürfte nach den bisherigen Erfahrungen und aus chemischen Gründen sehr zweifelhaft erscheinen und wird auch von keiner Seite angenommen.

Bei der Untersuchung der dritten Fragestellung, ob die Erniedrigung der Absorption des Lignins vielleicht durch die Art der Spaltung, die das natürliche Lignin durch die schweflige Säure erfährt, bedingt ist, soll an die Hypothese von v. Wacek⁴⁸⁾ angeknüpft werden.

Nach v. Wacek kann bei der Spaltung eines Lignins, dessen Baugruppe aus Pyrogallolderivaten besteht, sowohl ein Abkömmling des Brenzcatechins wie ein solcher des Pyrogallols entstehen. Es wäre gewiß ein großer Fortschritt für die Ligninforschung, wenn es gelänge, die Spaltung eines natürlichen Lignins mit Pyrogallolbau-

48) v. Wacek, B. 63, 282 (1930); B. 63, 2984 (1930).

gruppen in dem Sinne zu lenken, daß in einem Falle nur Brenzcatechinderivate, im anderen Falle nur Pyrogallolderivate erhalten würden. Es würde genügen, aus dem Lignin eines Holzes, das als Ligninbaugruppe nur Elemicin-körper besitzt, für die Spektralaufnahme quantitativ ein Ligninderivat der Pyrogallolreihe herauszuspalten, um durch die charakteristischen Merkmale des Elemicinspektrums das v. Wacek'sche Problem der Lösung näher zu bringen.

Vielleicht vermögen die Ligninsulfonsäuren hier einen Hinweis zu geben. Bei einem genaueren Vergleich der Ligninsulfonsäuren verschiedener Herkunft ist festzustellen, daß die Absorptionserniedrigung der Lignine, die durch Sulfitaufschluß gewonnen wurden, z. T. sehr groß, z. T. jedoch nahezu zu vernachlässigen ist. Z. B. fand Frau Nowakowska⁴⁹⁾, für Roggenstroligninsulfonsäure $\log E = 4,23$, während für Roggenstrohalkalilignin $\log E = 4,3$ ⁵⁰⁾ gefunden wurde. Es muß jedoch bemerkt werden, daß ein anderes Spektrum der Roggenstroligninsulfonsäure vorliegt mit einem Wert von $\log E_{\max} = 3,6$ ⁵⁰⁾.

Für Fichtenligninsulfonsäure wurde $\log E_{\max} = 4,15$ gefunden⁴⁹⁾.

Für Fichtenalkalilignin wurde $\log E_{\max}$ zu 4,3 bestimmt⁵⁰⁾.

Hägglund⁵¹⁾ nennt für Fichtenligninsulfonsäure $\log E_{\max} = 3,47$.

Eichenligninsulfonsäure weist ebenfalls eine hohe Absorption von $\log E_{\max} = 4,0$ auf⁴⁹⁾.

Als Beispiele von Ligninsubstanzen, deren Absorptionsstärke im mittleren Ultraviolett starke Unterschiede aufweist, je nachdem, ob der Aufschluß mit Alkali oder mittels schwefliger Säure ausgeführt wurde, seien folgende Beispiele angeführt:

49) A. Hillmer u. S. Nowakowska, Cellulosechemie in Druck.

50) R. O. Herzog u. A. Hillmer, B. 64, 1288 (1931).

51) E. Hägglund u. F. W. Klingstedt, Ztschr. physikal. Chem. (A) 152, 295 (1931).

	$\lambda_{\max}$	$\log E$
Lindenalkalilignin ⁵⁰⁾	274 m μ	4,30
Lindenligninsulfonsäure ⁴⁹⁾	274	3,85
	Differenz	0,45
Jutealkalilignin ⁵⁰⁾	278	4,00
Juteligninsulfonsäure ⁴⁹⁾	276	3,55
	Differenz	0,45
Birkealkalilignin ⁵¹⁾	284	4,02
Birkeligninsulfonsäure ⁵¹⁾	276	3,67
	Differenz	0,35
Birkeligninsulfonsäure ⁴⁹⁾	276	3,9

Es erhebt sich nun die Frage, ob man entsprechend der Theorie von v. Wacek diesen Unterschied der Absorption der Lignine je nach deren Herstellungsverfahren und Zugehörigkeit zu bestimmten Baumgattungen als einen Hinweis zur Bestätigung seiner Theorie ansehen kann. In diesem Zusammenhang sei noch ein Befund erwähnt. Nach Messungen von A. Karstens ⁵²⁾ ist ein erheblicher Unterschied im Molekulargewicht der Ligninsulfonsäuren und der Alkalilignine festzustellen. Das Molekulargewicht der Alkalilignine wurde als ungefähr halb so groß wie das der Ligninsulfonsäuren gefunden. Dies weist zumindest auf eine verschiedene Spaltung des natürlichen Lignins durch Alkali auf der einen und durch schweflige Säure auf der anderen Seite hin.

Ob der alkalische oder saure Aufschluß für eine verschiedene Art der Spaltung verantwortlich gemacht werden kann, ist bisher nicht untersucht worden. Es sei nochmals betont, daß das Aethylbuchenlignin von v. Wacek aus dem Holzmehl durch Kochen mit 17 %iger Salzsäure isoliert wurde. Hägglund ⁵³⁾ gewann sein Amyllignin von Buche und Birke durch Kochen von Holzmehl mit Amylalkohol unter Zugabe von nur 1 %iger Salzsäure.

49) Vergl. Anm. Seite 35.

50) „ „ „ 35.

51) „ „ „ 35.

52) A. Hillmer u. A. Karstens, Cellulosechemie in Druck.

53) E. Hägglund u. F. W. Klingstedt, Ztschr. physikal. Chem. (A) 152, 295 (1931).

Letzterer fand, daß die so gewonnenen Lignine bei Lösung in Natronlauge eine zeitliche Abhängigkeit der Absorptionshöhe im mittleren Ultraviolett aufweisen. Nach sechs Stunden war die Absorption auf den 1,5 fachen Betrag gestiegen. Die Natronlauge bewirkte somit eine Veränderung im Ligninmolekül in der Weise, daß die entstandenen Produkte stärker absorbieren. Es kann vermutet werden, daß eine weitere Aufspaltung im Sinne der v. Wacek'schen Theorie mehr Brenzcatechinderivate geliefert hat.

Vielleicht könnte eine kurze Versuchsfolge über einige wichtige Punkte Aufklärung geben, wenn es befriedigend gelänge, ein Ligninderivat in das andere überzuführen. Das Lignin einer bestimmten Baumgattung, etwa der Buche, wird wie bisher einmal mit schwefliger Säure, ein anderes Mal mit Alkali aufgeschlossen. Die Substanzen werden auf die Absorptionsspektren hin untersucht. Hierauf wäre das erste Produkt in Alkalilignin, das zweite in Ligninsulfonsäure zu verwandeln. Die erneute Feststellung der Spektren würde dann ergeben, ob die schweflige Säure das Spektrum nur während ihrer Gegenwart im Ligninkomplex ändert und in seiner Höhe herabsetzt, oder ob die schweflige Säure eine besondere Spaltung des Lignins bewirkt hat.

Ob die Theorie von v. Wacek durch spätere Versuche bestätigt oder widerlegt wird, jedenfalls ist ihre Fruchtbarkeit nicht zu verkennen, und sicherlich wird die Methode der Konstitutionsforschung mit Hilfe der Ultraviolett-Absorptionsspektren bei der Entscheidung dieser Frage gute Dienste leisten.

C. Experimenteller Teil.

I. Die Darstellung und Reinigung der Substanzen.

Benzaldehyd. Käufliches Benzaldehyd wurde durch Schütteln mit einer gesättigten Natriumbisulfitlösung in die Benzaldehydnatriumbisulfitverbindung übergeführt, und letztere aus 60 % igem Alkohol umkristallisiert. Die Spaltung der Bisulfitverbindung erfolgte durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer Sodalösung. Nach vorheriger Abkühlung mit einer Kältemischung wurde der Aldehyd ausgeäthert. Die Lösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet, und der Aether im Vakuum verjagt. Der Siedepunkt des Benzaldehyds lag unter 12 mm Druck Quecksilbersäule bei 65°C ⁵⁴⁾.

Sämtliche Reaktionen wurden in Wasserstoffatmosphäre ausgeführt.

p-Oxybenzaldehyd. Der vorhandene p-Oxybenzaldehyd wurde mehrmals aus einem Gemisch von für optische Zwecke gereinigtem Aether und Hexan umkristallisiert. F.: 116°C . ⁵⁵⁾

Anisaldehyd. Käuflicher Anisaldehyd wurde im Wasserstoffstrome mehrmals im Vakuum destilliert. Der Aldehyd siedete konstant unter 1 mm Druck bei 84°C . Das Umkristallisieren erfolgte aus für optische Zwecke gereinigtem Aether durch Abkühlen mit Kohlensäureschnee. Die rein weißen Kristalle wurden in einer mit einer Eiskochsalzmischung gekühlten Nutsche mit vorgekühltem opt. reinem Hexan gewaschen. Die Kristalle schmolzen bei $+1,5^{\circ}\text{C}$. Perkin fand $F = -0,02^{\circ}\text{C}$. ⁵⁶⁾

Protocatechualdehyd. Die Reindarstellung des Protocatechualdehyds machte zunächst Schwierigkeiten. Am besten ge-

54) Kahlbaum, B. 27, 1393 (1894).

11) Reimer u. Tiemann, B. 9, 824 (876).

56) Perkin, Soc. 55, 551.

lang dieselbe aus einem Gemisch von Aether und Hexan, so daß die braunen Bestandteile ungelöst blieben. Aus der filtrierten Lösung fallen beim Verjagen des Aethers die weißen silberglänzenden Blättchen des Protocatechualdehyds bereits in siedendem Hexan aus. Die Kristalle schmolzen bei 154°C .⁵⁷⁾.

Vanillin. Für die Aufnahmen wurde reines, käufliches Vanillin von Schimmel & Co. Miltiz, verwandt. F.: 81°C .⁵⁸⁾.

Iso-vanillin. Iso-vanillin, rein, wurde von der Firma Riedel de Haen freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ihr an dieser Stelle bestens gedankt sei. Die Substanz wurde noch mehrmals aus opt. reinem Alkohol umkristallisiert. Die Substanz zeigte den Schmelzpunkt 116°C .⁵⁹⁾.

Veratrumaldehyd. Der Veratrumaldehyd wurde mehrmals aus opt. reinen Hexan umkristallisiert. Er schmolz bei 43°C .⁶⁰⁾.

Gallusaldehyd. Die Darstellung des Gallusaldehyds erfolgte nach dem Verfahren von Rosenmund u. Pfannkuch⁶¹⁾. Triacetyl-gallussäure wurde durch Schütteln mit Phosphorpentachlorid übergeführt in Triacetyl-galloylchlorid und letzteres nach sorgfältiger Reinigung und Trocknung in siedendem, absolut trockenem Xylol durch einen starken Wasserstoffstrom unter der katalytischen Wirkung von reinstem Palladiumkatalysator⁶²⁾ zum Triacetyl-gallusaldehyd reduziert. Durch Kochen mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung unter Durchleitung von Wasserstoff wurde das Kaliumsalz, und aus diesem durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure der freie Gallusaldehyd gewonnen. Das zunächst erhaltene Gallusaldehydmonohydrat wurde zur Gewinnung des kristallwasserfreien, reinen Aldehyds in einem Gemisch von opt. reinen Hexan und Aether gelöst. Die braunen, verharzten Bestandteile gingen dabei nicht in Lösung. Der Aether wurde verdampft. Der Aldehyd fiel bereits in der Siedehitze des Hexans in rein weißen

57) Wegscheider, M. 14, 383.

58) Kempf, J. pr. (2) 78, 252.

59) Wegscheider, M. 3, 792.

60) Gattermann, A. 357, 367.

61) Rosenmund u. Pfannkuch, B. 55, 2357. (1922).

62) Für ergänzende briefliche Mitteilungen bin ich Herrn Professor Dr. Rosenmund zu großem Danke verpflichtet,

Nadeln aus. Ueber Phosphorpentoxyd trat keine Verwitterung mehr ein, wie es bei Gallusaldehydhydrat der Fall ist. Ein genauer Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da auch dieser kristallwasserfreie Aldehyd bei etwa 180° sich zu bräunen begann.

Syringaaldehyd. Der Syringaaldehyd wurde nach der von H. Pauly und Straßberger⁶³⁾ beschriebenen Weise dargestellt. 1,3-Dimethylpyrogallol wurde unter Zugabe von feinst gepulvertem Kaliumcarbonat über Phosphorpentoxyd bei 20° C. mit wasserfreiem Chloral zu (3,5-Dimethylpyrogallyl)-1-(Trichlormethyl)-carbinol kondensiert. Nach dem Umkristallisieren zeigte diese Substanz einen Schmelzpunkt von 162° C.⁶³⁾

Die I. G. Farbenindustrie A. G. in Wolfen hatte die Freundlichkeit, mir diese Substanz nach ihrem Vanillinverfahren⁶⁴⁾ zum Syringaaldehyd weiter zu verarbeiten. Der erhaltene Aldehyd war rein weiß und zeigte bereits den richtigen Schmelzpunkt F.: 113° C.⁶³⁾. Die Substanz wurde noch mehrmals aus opt. reinem Alkohol umkristallisiert.

Trimethylgallusaldehyd. Der Trimethylgallusaldehyd wurde nach der von Rosenmund und Zetzsche⁶⁵⁾ gegebenen Vorschrift gewonnen. In Wasserstoffatmosphäre erfolgte mittels Natronlauge und Dimethylsulfat bei 55° C die erschöpfende Methylierung des Gallusaldehyds. Zur Reindarstellung wurde der Aldehyd aus opt. reinem Hexan umkristallisiert. Die verharzten, braunen Bestandteile blieben von vornherein ungelöst. Aus Hexan wurden stark lichtbrechende, weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 75° C erhalten⁶⁵⁾.

Zimtaldehyd. Der Zimtaldehyd wurde mehrmals im Vakuum in Wasserstoffatmosphäre destilliert. Der Aldehyd siedete unter 16 mm Druck bei 119° C. Derselbe wurde mehrmals aus einem Gemisch von opt. reinen Hexan und Aether durch Abkühlen mit fester Kohlensäure umkristallisiert. Die rein weißen Kristalle schmolzen bei —4,5° C. Als Erstarrungspunkt wurde von Altschul⁶⁶⁾ —7,5° C gefunden.

63) H. Pauly u. Straßberger, B. 62, 2271 (1929).

63) Pauli u. Straßberger, B. 62, 2271 (1929).

64) U. S. A. Patent Nr. 1 536 732.

65) Rosenmund u. Zetzsche, B. 51, 594 (1918).

66) Altschul u. v. Schneider, Ph. Ch. 59, 401.

Hydrozimaldehyd. Der Hydrozimaldehyd wurde durch mehrstündiges Schütteln mit einer gesättigten Natriumbisulfitlösung in die Hydrozimaldehydbisulfitverbindung übergeführt. Die Spaltung der letzteren wurde mit einer Sodalösung auf dem Wasserbade ausgeführt. Verharzungen traten dabei nicht auf. Die erhaltene Substanz erwies sich als nicht einheitlich. Zwei Fraktionen von ungefähr gleicher Menge wurden durch Destillation getrennt.

I. Fraktion Kp. 1 mm 63—65 ° C.

II. Fraktion Kp. 1 mm 65—70 ° C.

Fraktion I. war wasserhell. Eine Kristallisation dieses Teiles war nicht zu erreichen. Fraktion II. erstarrte in hellgelben Kristallen, deren Schmelzpunkt bei ca. — 30 ° C. lag. Beide Fraktionen vermochten quantitativ in die Aldehydbisulfitverbindung übergeführt werden.

Die Bisulfitverbindung des Ausgangsmaterials hatte sich auch in kaltem Wasser als erheblich löslich erwiesen. Die durch Eindampfen des Waschwassers gewonnene Bisulfitverbindung des Hydrozimaldehyds wurde nun gesondert mit Sodalösung gespalten. Die Destillation des so erhaltenen Aldehyds ergab nur eine einzige unter 1 mm Druck bei 63 ° C. übergehende Fraktion.

Sämtliche Reaktionen wurden in Wasserstoffatmosphäre vorgenommen.

Die erhaltene wasserhelle Flüssigkeit konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Nach dem Absorptionsspektrum konnte entschieden werden, daß diese Substanz als der gesuchte Hydrozimaldehyd anzusehen war.

Guajacol. Guajacol wurde im Vakuum destilliert und aus Hexan mehrere Male umkristallisiert. Es zeigte den Schmelzpunkt F.: 28,5 ° C. ⁶⁷⁾.

Pyrogallol. Pyrogallol wurde im Vakuum unter Durchleiten von Stickstoff sublimiert. Das so gewonnene Pyrogallol bildete große Tafeln vom Schmelzpunkt 133 ° C. ⁶⁸⁾.

Pyrogallol-1-methyläther. Pyrogallol-1-methyläther wurde aus Pyrogallol durch Methylieren mit Natronlauge und Di-

⁶⁷⁾ Perkin, Soc. 69, 1168.

⁶⁸⁾ Stohmann u. Langbein, J. pr. (2) 45, 336,

methylsulfat dargestellt.⁶⁹⁾ Die Trennung der gebildeten Methyläther erfolgte über die Acetate, deren Löslichkeit in Alkohol sehr verschieden ist⁷⁰⁾. Das Triacetat des unveränderten Pyrogallols blieb selbst in siedendem Alkohol ungelöst in feinen Nadelchen zurück. Das in Alkohol schwer lösliche Pyrogallol-1-methyläther-2,3-diacetat schmolz bei 92—93 °C. Die Verseifung erfolgte mit Schwefelsäure. Der Monoäther wurde ausgeäthert und nach dem Vertreiben des Aethers destilliert. Die Substanz siedete unter 12 mm Druck bei 125 °C. Der Körper zeigte eine sehr geringe Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Substanz wurde aus einem Gemisch von opt. reinen Aether und Hexan mehrmals umkristallisiert und schmolz bei 41,5—42,5 °C. (Herzig⁷⁰⁾ und Pollak fanden F.: 38—41 °C.).

1,3-Dimethylpyrogallol. Das 1,3-Dimethylpyrogallol wurde nach dem Verfahren der Basler Chemischen Fabrik dargestellt⁷¹⁾. Trimethylpyrogallol wurde mit Alkohol und Aetznatron unter Druck mehrere Stunden auf 195 °C. erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich ein großblättriger Kristallbrei aus. Derselbe wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt. Aus dem Natriumsalz schied sich nunmehr das freie 1,3-Dimethylpyrogallol als gelb gefärbtes Oel ab. Das Oel wurde im Vakuum destilliert. Das Destillat erstarrte leicht zu einer festen Kristallmasse. Zur Reindarstellung wurde der Dimethyläther mehrmals mit Hexan extrahiert. Nach öfterem Umkristallisieren aus opt. reinem Hexan zeigte das 1,3-Dimethylpyrogallol den Schmelzpunkt 56 °C.⁷¹⁾

Trimethylpyrogallol. Pyrogallol wurde mit Dimethylsulfat und Natronlauge im Wasserstoffstrom erschöpfend methyliert⁷²⁾. Das erhaltene Trimethylpyrogallol wurde mehrmals aus opt. reinem Hexan umkristallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 47 °C.⁷³⁾

69) Graebe u. Hess, A. 340, 233.

70) Herzig u. Pollak, M. 25, 811

71) D. R. P. 121 658.

72) Ullmann, A. 327, 116.

73) Will, B. 21, 607. (1888).

Elemicin. Elemicin wurde sowohl nach der Vorschrift von Semmler⁷⁴⁾ aus dem Elemiöl gewonnen als auch nach der Methode von Mauthner⁷⁵⁾ synthetisiert.

Gleiche Mengen hochsiedendes Elemiöl vom Siedepunkt 260 bis 280 °C der Firma Schimmel & Co., Miltiz, und Ameisensäure wurden eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nur wenige Prozente siedeten hernach in dem von Semmler angegebenen Intervall von 144—147 °C unter 10 mm Druck. Das Destillat zeigte blaue Farbe. Es gelang, unter Anwendung von Hexan als Lösungsmittel das Elemicin zur Kristallisation zu bringen. Die Kristalle waren rein weiß, während die blauen Bestandteile in Hexan gelöst blieben. Zur Kristallisation mußte stets feste Kohlensäure zur Anwendung gebracht werden. Hierin ist wohl der Grund zu suchen, daß das Elemicin sowie das Iso-elemicin nicht schon früher in kristallinem Zustand erhalten wurden. Der Schmelzpunkt des Elemicins wurde zu F.: $+ 8^{\circ}\text{C}$ bestimmt. Als Siedepunkt wurde bei 1 mm Druck 106 °C gefunden. Auf synthetischem Wege wurde nach dem Verfahren von Mauthner eine Substanz mit dem gleichen Siede- und Schmelzpunkt erhalten.

Iso-elemicin. Das gewonnene Elemicin wurde durch 24-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali in Iso-elemicin übergeführt⁷⁶⁾. Letzteres wurde über Natrium destilliert und siedete unter einem Druck von 1 mm bei 115—116 °C. Das Umkristallisieren erfolgte wie beim Elemicin aus Hexan durch Abkühlen mit fester Kohlensäure. Die rein weißen Kristalle schmolzen bei $+ 9^{\circ}\text{C}$.

II. Die Methode der Absorptionsaufnahmen.

Die Aufnahmen sind im Prinzip nach der Henri'schen Methode der Vergleichsspektren⁷⁷⁾ gemacht worden.

Die Methode ist in einer Veröffentlichung über das Lignin von R. O. Herzog und A. Hillmer⁷⁸⁾ kurz beschrieben wor-

74) Semmler, B. 41, 2185 (1918).

75) Mauthner, A. 414, 250 (1917); Journ. pract. Chem. 102, 37 (1921).

76) Semmler, B. 41, 2185 (1918).

77) Henri, V., Etudes de Photochimie Paris 1919.

78) R. O. Herzog, u. A. Hillmer, B. 64, 1290 (1931).

den. Die gesamte Apparatur ist auf Fehlerquellen und Genauigkeitsgrenze von E. Paersch⁷⁹⁾ untersucht worden. Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Aufnahmen sind sämtlich an der von E. Paersch beschriebenen Apparatur ausgeführt worden.

Der Extinktionskoeffizient ϵ wurde nach der Formel

$$\epsilon = \frac{f}{d \cdot m} \cdot \log \frac{t}{t_0}$$

berechnet.

Hierin bedeutet d die Schichtdicke in cm, m die molare Konzentration, t die Belichtungszeit der Lösung, t_0 die Belichtungszeit des Lösungsmittels, f ist für die verwandte Apparatur von E. Paersch⁷⁹⁾ zu 1,000 bestimmt worden.

Bei den Absorptionskurven wurde als Ordinate $\log \epsilon$ und als Abszisse die Schwingungszahl, gemessen in den reziproken Werten der Wellenlängen in mm, aufgetragen.

79) E. Paersch, Diss. Berlin 1932.

79) E. Paersch, Diss. Berlin 1932

Zusammenfassung.

1. Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum folgender Substanzen, die z. Teil eigens hergestellt, z. Teil, soweit vorhanden, in dem für die Aufnahmen notwendigen Grade gereinigt worden sind, wurde quantitativ bestimmt: 1) Benzaldehyd, 2) p-Oxybenzaldehyd, 3) Anisaldehyd, 4) Protocatechualdehyd, 5) Vanillin, 6) Isovanillin, 7) Veratrumaldehyd, 8) Gallusaldehyd, 9) Syringaaldehyd, 10) Trimethylgallusaldehyd, 11) Zimtaldehyd, 12) Hydrozimtaldehyd, 13) Guajacol, 14) Pyrogallol, 15) Pyrogallol-1-methyläther, 16) 1,3-Dimethylpyrogallol, 17) Trimethylpyrogallol, 18) Elemicin, 19) Iso-elemicin.

2. Bei den unter 1. genannten Aldehyden zeigte sich eine starke Verschiebung der Absorption durch das Lösungsmittel, und zwar drängten Wasser und Alkohol die Absorption des Benzolchromophors im mittleren und kurzwelligen Ultraviolett gegenüber der Lösung in Hexan und Aether nach längeren Wellen, die Banden des Carbonylchromophors wurde in entgegengesetzter Richtung verschoben.

3. Der Eintritt der Carbonylgruppe in alpha-Stellung zum Kern erhöhte die Absorption im mittleren Ultraviolett in der Reihe des Benzols, Phenols und Brenzcatechins um etwa den sechsfachen Betrag. Bei den Aldehyden der Pyrogallolgruppe stieg die Absorption auf den zwölf- bis dreizehnfachen Betrag.

4. Die eintretende Propenylgruppe erhöhte die Absorption um den gleichen Betrag.

5. Der Eintritt einer Seitenkette mit gesättigtem alpha-ständigem Kohlenstoffatom veränderte das Spektrum des Stammkörpers nicht wesentlich.

6. Die Spektren der Lignine wurden mit denen der Pyrogallol-derivate verglichen und dabei festgestellt:

- a) Die Pyrogallolderivate mit alpha-ständiger C=C- oder C=O-Bindung besitzen eine andere Form und Höhe der Absorptionskurven als die Lignine.
 - b) Das Spektrum des Elemicins zeigt weitgehende Aehnlichkeit mit dem des Buchenäthyllignins von v. Wacek.
 - c) Die Ligninspaltungstheorie desselben Forschers wurde eingehend diskutiert.
7. Zum ersten Male wurden kristallisiert erhalten:
- a) das Elemicin F.: + 8 ° C
 - b) das Iso-elemicin F.: + 9 ° C.

Benzaldehyd.
Lösungsmittel: Hexan.
(Tafel 1. Kurve 3).
Kp.: 12_{mm} 65° C.

0,01—m			0,001—m			0,0001—m		
Schwin- gungs- zahl	Wellen- länge	log ε	Schwin- gungs- zahl	Wellen- länge	log ε	Schwin- gungs- zahl	Wellen- länge	log ε
2680	3730	0,605	3370	2967	1,605	3424	2917	2,605
2685	3723	0,781	3378	2958	1,781	4332	2912	2,781
2690	3715	0,906	3388	2949	1,906	3445	2901	2,906
2710	3687	0,906	3396	2942	2,017	3541	2821	3,017
2728	3665	0,781	3398	2940	2,082	3627	2756	3,017
2755	3633	0,781	3400	2939	2,158	3715	2694	2,906
2773	3608	0,906	3409	2934	2,259	3881	2578	2,906
2795	3580	1,017	3417	2926	2,385	3896	2568	3,017
2797	3577	1,082	3423	2921	2,497	3898	2566	3,082
2806	3565	1,158	3425	2919	2,561	3902	2563	3,158
2812	3558	1,259	3433	2911	2,712	3919	2551	3,259
2835	3525	1,259	3457	2891	2,942	3923	2548	3,385
2895	3455	1,259	3485	2867	2,942	3934	2540	3,497
3192	3133	1,259	3535	2826	2,942	3938	2537	3,561
3269	3058	1,259	3569	2800	3,042	3953	2528	3,712
3277	3050	1,259	3611	2768	3,042	3983	2507	3,942
3337	2995	1,259	3682	2715	2,942	4001	2495	4,042
3347	2986	1,385	3894	2569	2,942	4288	2326	4,042
3357	2977	1,497	3905	2560	3,042	4338	2297	3,942
3368	2968	1,561	3907	2559	3,124	4428	2249	3,712
3375	2962	1,712	3917	2553	3,200			
3394	2943	1,942	3930	2544	3,311			
3396	2941	2,042	3933	2540	3,420			
3400	2939	2,124	3942	2535	3,524			
3403	2938	2,200	3952	2529	3,636			
3409	2934	2,311	3960	2523	3,678			
3415	2928	2,420	3962	2522	3,778			
3425	2919	2,524	3968	2518	3,843			
3430	2914	2,636	4381	2274	3,843			
3432	2912	2,678	4417	2255	3,778			
3437	2907	2,778	4423	2251	3,678			
3439	2905	2,843	4458	2235	3,636			
3745	2670	2,843	4514	2208	3,524			
3805	2630	2,778						
3841	2604	2,778						
3869	2586	2,843						

Anm. Die Wellenlängen sämtlicher Tabellen sind in Å = Einheiten angegeben.

Benzaldehyd.
Lösungsmittel: Wasser.
(Tafel 1. Kurve 4).
Kp.: 12_{mm} 65° C.

0,01—m

0,001—m

0,0001—m

Schwin- gungs- zahl	Wellen- länge	log ϵ	Schwin- gungs- zahl	Wellen- länge	log ϵ	Schwin- gungs- zahl	Wellen- länge	log ϵ
2837	3523	0,605	3132	3192	1,605	3321	3009	2,605
2872	3481	0,782	3194	3130	1,782	3341	2991	2,782
2883	3468	0,906	3198	3126	1,906	3368	2968	2,906
2917	3428	1,017	3222	3103	2,017	3417	2916	3,017
2925	3417	1,083	3230	3094	2,083	3445	2901	3,083
2958	3382	1,158	3236	3088	2,158	3493	2860	3,158
2975	3362	1,259	3249	3076	2,259	3677	2718	3,259
3010	3322	1,386	3271	3056	2,386	3728	2683	3,386
3079	3247	1,498	3293	3036	2,498	3738	2675	3,498
3093	3232	1,563	3299	3030	2,563	3753	2665	3,563
3150	3175	1,715	3320	3009	2,715	3778	2648	3,715
3198	3126	1,945	3380	2956	2,945	3805	2630	3,945
3218	3107	2,045	3407	2935	3,045	3892	2571	4,045
3232	3092	2,132	3439	2906	3,132	4125	2419	4,045
3242	3082	2,208	3499	2855	3,208	4278	2331	3,945
3259	3065	2,283	3695	2707	3,283	4311	2312	3,715
3277	3050	2,384	3718	2690	3,384	4360	2285	3,563
3293	3036	2,542	3740	2674	3,542	4373	2278	3,498
3309	3020	2,653	3763	2657	3,653	4405	2262	3,386
3319	3010	2,695	3783	2645	3,695	4466	2231	3,259
3335	2997	2,798	3795	2637	3,798			
3349	2985	2,861	3811	2626	3,861			
			4266	2338	3,861			
			4300	2319	3,861			
			4315	2310	3,695			
			4350	2291	3,653			
			4393	2268	3,542			
			4427	2249	3,384			
			4444	2241	3,283			

p-Oxybenzaldehyd.
Lösungsmittel: Aether.
(Tafel 2. Kurve 1.
F.: 116° C.

0,01—m			0,001—m			0,0001—m		
Schwin- gungs- zahl	Wellen- länge	log ε	Schwin- gungs- zahl	Wellen- länge	log ε	Schwin- gungs- zahl	Wellen- länge	log ε
2728	3665	0,605	2912	3434	1,605	3339	2993	2,605
2740	3650	0,781	2993	3443	1,781	3351	2983	2,781
2764	3620	0,906	3062	3266	1,906	3359	2975	2,906
2770	3610	1,017	3200	3124	2,017	3368	2968	3,017
2773	3608	1,082	3226	3099	2,082	3372	2965	3,082
2780	3600	1,158	3286	3042	2,158	3375	2962	3,158
2810	3560	1,259	3299	3030	2,259	3379	2957	3,259
2851	3507	1,385	3317	3012	2,385	3394	2943	3,385
2881	3470	1,497	3327	3004	2,497	3395	2942	3,497
2804	3445	1,561	3339	2993	2,561	3398	2940	3,561
2980	3356	1,712	3342	2990	2,712	3411	2933	3,712
3179	3145	1,942	3363	2971	2,942	3488	2865	3,942
3210	3115	2,042	3370	2966	3,042	3503	2852	4,042
3257	3067	2,124	3378	2958	3,124	3618	2763	4,124
3273	3054	2,200	3378	2958	3,200	3774	2650	4,124
3305	3024	2,311	3386	2951	3,111	3856	2595	4,042
3313	3016	2,420	3394	2943	3,311	3916	2554	3,942
3323	3007	2,524	3398	2943	3,420	4045	2467	3,712
3333	2999	2,636	3407	2935	3,636	4066	2454	3,561
3337	2995	2,678	3409	2934	3,678	4083	2445	3,497
3347	2986	2,778	3417	2926	3,778	4188	2424	3,385
3351	2983	2,843	3427	2917	3,843	4208	2372	3,259
			3468	2881	3,843	4300	2319	3,259
			3468	2881	3,843	4372	2279	3,385
			3965	2520	3,483	4402	2264	3,561
			3983	2507	3,778	4408	2260	3,497
			4027	2478	3,678	4430	2248	3,712
			4035	2473	3,636	4458	2235	4,042
			4081	2446	3,524			
			4095	2438	3,420			
			4130	2417	3,311			
			4158	2399	3,124			
			4170	2393	3,200			
			4244	2350	3,042			
			4309	2313	2,942			
			4319	2312	2,942			
			4359	2286	3,042			
			4361	2284	3,124			
			4365	2283	3,200			
			4378	2276	3,311			
			4397	2267	3,420			
			4398	2267	3,524			
			4400	2265	3,636			
			4403	2263	3,678			
			4415	2256	3,778			
			4430	2248	3,843			

p-Oxybenzaldehyd.
Lösungsmittel: Alkohol.
(Tafel 2. Kurve 2.)
F.: 116° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2705	3693	1,605	2883	3468	2,605
2740	3650	1,781	2885	3465	2,781
2795	3580	1,906	3117	3206	2,906
2800	3575	2,017	3132	3192	3,017
2806	3565	2,082	3152	3173	3,082
2820	3547	2,158	3177	3148	3,158
2833	3528	2,259	3183	3141	0,259
2867	3487	2,385	3196	3128	3,385
2860	3465	2,497	3222	3103	3,497
2908	3440	2,561	3238	3086	3,561
2954	3387	2,712	3275	3052	3,712
3124	3200	2,942	3321	3005	3,942
3147	3178	3,042	3343	2989	4,042
3152	3173	3,124	3351	2983	4,124
3177	3148	3,200	3394	2943	4,200
3194	3130	3,311	3617	2691	4,200
3214	3111	3,420	3759	2659	4,124
3226	3099	3,524	3760	2658	4,042
3247	3078	3,636	3807	2629	3,942
3251	3074	3,678	3896	2568	3,712
3267	3060	3,778	3960	2523	3,561
3280	3048	3,843	3959	2498	3,497
3887	2574	3,843	4043	2468	3,385
3909	2557	3,778	4068	2453	3,259
3940	2536	3,678	4099	2435	3,158
3947	2531	3,636	4217	2367	3,158
3988	2504	3,524	4231	2358	3,259
4024	2481	3,420	4249	2317	3,385
4059	2458	3,311	4263	2340	3,497
4105	2433	3,200	4277	2331	3,561
4212	2370	3,200	4299	2319	3,712
4238	2354	3,311	4360	2285	3,942
4255	2345	3,420	4394	2269	4,042
4268	2337	3,524	4412	2259	4,104
4287	2326	3,636	4417	2255	4,200
4283	2328	3,678			
4304	2316	3,778			
4316	2309	3,843			

p-Oxybenzaldehyd.
Lösungsmittel: Wasser.
(Tafel 2. Kurve 3.)
F.: 116° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2800	3575	1,480	3095	3229	2,605
2802	3572	1,502	3119	3204	2,782
2802	3572	1,558	3128	3196	2,906
2810	3560	1,605	3147	3178	3,017
2824	3540	1,782	3154	3171	3,083
2831	3530	1,906	3162	3163	3,158
2840	3510	2,017	3179	3145	3,259
2851	3507	2,083	3200	3124	3,386
2860	3495	2,158	3228	3096	3,498
2887	3463	2,259	3247	3078	3,563
2932	3411	2,386	3281	3047	3,715
2986	3350	2,498	3325	3006	3,945
3008	3325	2,563	3345	2987	4,045
3091	3234	2,715	3378	2958	4,132
3119	3204	2,945	3480	2871	4,208
3139	3186	3,045	3575	2796	4,208
3164	3161	3,132	3776	2649	4,132
3173	3153	3,208	3817	2623	4,045
3198	3126	3,283	3867	2587	3,945
3214	3111	3,384	3968	2518	3,715
3226	3099	3,542	4019	2484	3,563
3249	3076	3,653	4038	2471	3,498
3264	3061	3,695	4074	2450	3,386
3280	3048	3,798	4100	2431	3,259
3291	3038	3,861	4142	2408	3,158
3901	2564	3,861	4214	2368	3,158
3929	2544	3,798	4244	2350	3,259
3955	2527	3,695	4260	2341	3,386
3960	2523	3,653	4276	2332	3,498
3997	2497	3,542	4280	2330	3,563
4040	2470	3,384	4296	2320	3,715
4070	2452	3,283	4332	2300	3,945
4134	2415	3,132	4319	2270	4,045
4136	2414	3,208			
4263	2340	3,132			
4263	2340	3,208			
4268	2337	3,384			
4272	2335	3,542			
4296	2320	3,653			
4306	2315	3,695			
4321	2307	3,798			

Anisaldehyd.

Lösungsmittel: Hexan. (Tafel 3. Kurve 1.)
 Kp.: 1mm 84° C. F.: + 1,5° C.
 0,001 —m 0,0001 —m

Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
3027	3303	1,605	3400	2939	2,605
3317	3012	1,781	3404	2937	2,781
3347	2986	1,906	3419	2924	2,906
3355	2979	2,017	3421	2922	3,017
3359	2975	2,082	3419	2924	3,082
3368	2968	2,158	3423	2921	3,158
3373	2964	2,259	3427	2917	3,259
3384	2953	2,385	3431	2913	3,385
3387	2950	2,497	3439	2905	3,497
3392	2945	2,561	3441	2904	3,561
3398	2940	2,712	3504	2851	3,712
3425	2919	2,942	3535	2826	3,940
3427	2917	3,042	3548	2816	4,042
3430	2914	3,124	3631	2752	4,124
3432	2912	3,200	3888	2574	4,124
3433	2911	3,311	3917	2553	4,042
3437	2907	3,420	3944	2533	3,942
3443	2902	3,524	4027	2479	3,712
3449	2898	3,636	4080	2447	3,561
3451	2896	3,678	4098	2436	3,497
3474	2876	3,678	4126	2419	3,385
3480	2871	3,636	4165	2396	3,259
3496	2857	3,636	4200	2375	3,158
3503	2852	3,678	4222	2364	3,082
3509	2847	3,778	4237	2355	3,017
3517	2841	3,843	4268	2338	2,906
3998	2496	3,843	4396	2267	2,906
4017	2485	3,778	4399	2264	3,017
4049	2465	3,678	4404	2262	3,082
4071	2451	3,636	4414	2257	3,158
4098	2436	3,524	4432	2247	3,259
4124	2420	3,420	4432	2247	3,385
4155	2401	3,311	4437	2244	3,097
4188	2382	3,200	4442	2242	3,561
4210	2369	3,124	4449	2238	3,712
4232	2358	3,042	4466	2231	3,942
4263	2340	2,942	4467	2220	4,042
4403	2263	2,942	4488	2220	4,124
4416	2255	3,042			
4420	2253	3,124			
4422	2252	3,200			
4433	2246	3,311			
4435	2245	3,420			
4449	2239	3,524			
4450	2238	3,636			
4452	2237	3,678			
4455	2236	3,778			
4461	2234	3,843			

35

Anisaldehyd.
Lösungsmittel: Alkohol.
(Tafel 3. Kurve 2.)

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2965	3374	1,605	3166	3159	2,605
2993	3343	1,781	3205	3120	2,781
3032	3297	1,906	3226	3099	2,906
3062	3266	2,017	3234	3090	3,017
3079	3247	2,082	3247	3078	3,082
3099	3224	2,158	3251	3074	3,158
3113	3208	2,259	3268	3061	3,259
3141	3184	2,385	3280	3048	3,385
3160	3165	2,497	3291	3038	3,497
3166	3159	2,561	3300	3029	3,561
3192	3133	2,712	3321	3008	3,712
3224	3100	2,942	3370	2967	3,942
3263	3088	3,042	3390	2947	4,042
3251	3074	3,124	3430	2914	4,124
3259	3065	3,200	3484	2868	4,200
3267	3060	3,311	3684	2713	4,200
3288	3040	3,420	3750	2667	4,124
3288	3040	3,524	3799	2634	4,042
3305	3024	3,636	3858	2533	3,712
3325	3006	3,778	3986	2503	3,561
3339	2993	3,843	4001	2494	3,497
3900	2565	3,843	4051	2463	3,385
3935	2539	3,778	4083	2445	3,259
3966	2519	3,678	4111	2428	3,158
3976	2513	3,636	4130	2417	3,082
4010	2489	3,524	4156	2401	3,017
4041	2469	3,420	4181	2390	2,906
4074	2450	3,311	4231	2358	2,906
4100	2435	3,200	4261	2342	3,017
4125	2420	3,124	4276	2333	3,082
4148	2404	3,042	4278	2332	3,158
4186	2384	2,942	4294	2321	3,259
4257	2343	2,942	4304	2316	3,385
4274	2333	3,042	4318	2309	3,497
4290	2325	3,124	4322	2306	3,561
4294	2321	3,200	4355	2288	3,712
4300	2318	3,311	4393	2269	3,942
4320	2308	3,420	4413	2257	4,042
4330	2301	3,524			
4341	2296	3,636			
4347	2292	3,678			
4363	2284	3,778			
4372	2278	3,843			

Anisaldehyd.
Lösungsmittel: Wasser.
(Tafel 3. Kurve 3.)

Kp.: 1mm 84° C.

F.: + 1,5° C.

0,001 —m

0,0001 —m

zahl:	länge:		zahl:	länge:	
Schwingungs-	Wellen-	log ε	Schwingungs-	Wellen-	log ε
3048	3283	2,158	3107	3215	2,605
3060	3268	2,259	3134	3190	2,782
3073	3255	2,386	3147	3178	2,906
3087	3238	2,498	3160	3165	3,017
3097	3227	2,563	3166	3159	3,083
3117	3206	2,715	3157	3150	3,158
3158	3167	2,954	3194	3130	3,259
3162	3163	3,045	3216	3109	3,386
3194	3130	3,132	3234	3090	3,498
3200	3124	3,208	3251	3074	3,563
3216	3109	3,283	3285	3043	3,715
3228	3096	3,384	3329	3003	3,945
3251	3074	3,542	3370	2967	4,045
3267	3060	3,653	3435	2909	4,132
3277	3050	3,695	3567	2801	4,132
3288	3040	3,798	3718	2690	4,045
3303	3026	3,861	3801	2633	3,945
3841	2604	3,861	3869	2585	3,715
3863	2590	3,798	3934	2540	3,563
3889	2573	3,695	3970	2517	3,498
3901	2564	3,653	4003	2493	3,386
3937	2538	3,542	4053	2462	3,259
3983	2507	3,384	4087	2443	3,158
4009	2490	3,283	4109	2429	3,083
4037	2472	3,208	4134	2415	3,017
4047	2466	3,132	4164	2395	2,906
4113	2427	3,045	4232	2358	2,906
4137	2413	2,945	4244	2350	3,017
4245	2349	2,945	4260	2341	3,083
4257	2343	3,045	4265	2338	3,158
4281	2330	3,132	4287	2326	3,259
4288	2325	3,208	4304	2317	3,386
4298	2318	3,283	4320	2307	3,498
4314	2310	3,384	4330	2301	3,563
4330	2301	3,542	4367	2282	3,715
4343	2294	3,653	4410	2259	3,945
4353	2290	3,695			
4360	2285	3,798			
4375	2278	3,860			

Protocatechualdehyd.
 Lösungsmittel: Aether.
 (Tafel 4. Kurve 1).
 F.: 154° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2917	3428	1,605	3025	3305	2,605
2932	3411	1,781	3043	3287	2,781
2947	3395	1,906	3052	3278	2,906
2960	3380	2,017	3060	3268	3,017
2969	3368	2,082	3062	3266	3,082
2973	3364	2,158	3070	3257	3,158
2995	3340	2,259	3081	3245	3,259
3002	3333	2,385	3089	3236	3,385
3016	3315	2,497	3105	3218	3,497
3022	3308	2,561	3111	3210	3,561
3037	3294	2,712	3145	3180	3,712
3060	3268	2,942	3245	3080	3,942
3062	3266	3,042	3327	3004	3,942
3070	3257	3,124	3552	2813	3,942
3073	3255	3,200	3596	2780	4,042
3083	3243	3,311	3750	2665	4,042
3095	3229	3,420	3829	2614	3,942
3107	3215	3,424	3892	2571	3,712
3124	3200	3,636	3969	2517	3,497
3156	3169	3,778	4032	2475	3,385
3177	3148	3,843	4132	2416	3,385
3372	2965	3,843	4151	2402	3,497
3409	2934	3,778	4162	2397	3,561
3497	2857	3,778	4182	2387	3,712
3525	2836	3,843	4215	2369	3,942
3841	2604	3,843	4229	2360	4,042
3869	2583	3,778	4231	2358	4,124
3916	2554	3,678	4269	2337	4,200
3925	2547	3,636	4423	2251	4,200
3962	2522	3,524			
4000	2495	3,420			
4035	2473	3,311			
4091	2440	3,200			
4111	2428	3,200			
4141	2409	3,311			
4154	2400	3,420			
4162	2397	3,524			
4177	2389	3,636			
4183	2386	3,678			
4196	2376	3,778			
4201	2374	3,843			

Protocatechualdehyd.
Lösungsmittel: Alkohol.
(Tafel 4. Kurve 2)
F.: 154° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2615	3820	1,605	2745	3643	2,605
2639	3785	1,781	2762	3623	2,781
2662	3753	1,906	2787	3588	2,906
2667	3747	2,017	2833	3528	3,017
2672	3740	2,082	2849	3510	3,082
2685	3723	2,158	2859	3496	3,158
2702	3700	2,259	2895	3455	3,259
2735	3655	2,447	2923	3420	3,385
2753	3635	2,497	2960	3380	3,497
2764	3620	2,561	2962	3377	3,561
2812	3558	2,712	3018	3313	3,712
2862	3493	2,942	3301	3027	3,942
2865	3490	3,042	3658	2733	3,942
2895	3455	3,124	3763	2657	3,712
2910	3437	3,200	3850	2599	3,561
2928	3415	3,311	3861	2591	3,497
2943	3399	3,420	3899	2566	3,385
2967	3371	3,524	4023	2482	3,385
2993	3343	3,635	4049	2465	3,497
3002	3333	3,678	4050	2464	3,561
3032	3297	3,778	4110	2428	3,712
3060	3268	3,843	4161	2398	3,942
3724	2685	3,844	4178	2388	4,042
3753	2665	3,778	4432	2247	4,042
3803	2632	3,678	4480	2223	3,942
3823	2619	3,635			
3864	2589	3,524			
3897	2567	3,420			
3944	2533	3,311			
3993	2500	3,311			
4028	2477	3,420			
4045	2467	3,524			
4067	2453	3,635			
4076	2449	3,678			
4097	2437	3,778			
4113	2426	3,843			

Protocatechualdehyd.
Lösungsmittel: Wasser.
(Tafel 4. Kurve 3.)
F.: 154° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2630	3798	1,605	2745	3643	2,605
2660	3757	1,782	2802	3572	2,780
2670	3743	1,906	2808	3563	2,906
2680	3730	2,017	2862	3493	3,017
2695	3710	2,083	2869	3485	3,083
2705	3693	2,158	2895	3455	3,158
2737	3653	2,259	2912	3434	3,259
2753	3635	2,384	2947	3395	3,384
2780	3600	2,498	2971	3366	3,498
2800	3575	2,563	2989	3347	3,563
2828	3533	2,715	3048	3283	3,715
2865	3490	2,945	3495	2858	3,945
2885	3465	3,045	3675	2720	3,945
2917	3428	3,132	3790	2640	3,715
2925	3417	3,208	3883	2577	3,562
2945	3397	3,283	3908	2558	3,498
2969	3368	3,484	3955	2527	3,386
2997	3331	3,542	4066	2454	3,386
3025	3305	3,653	4093	2439	3,498
3027	3303	3,695	4105	2431	3,563
3064	3264	3,798	4147	2404	3,715
3095	3229	3,861	4219	2365	3,945
3761	2658	3,961	4280	2330	4,045
3792	2639	3,798	4427	2249	4,045
3837	2608	3,695			
3843	2603	3,653			
3885	2576	3,542			
3929	2544	3,384			
3997	2497	3,283			
4040	2470	3,283			
4081	2446	3,384			
4113	2427	3,542			
4127	2418	3,653			
4132	2416	3,695			
4154	2401	3,798			
4169	2394	3,861			

Vanillin.
Lösungsmittel: Hexan.
(Tafel 5. Kurve 1.)
F.: 81 ° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge;	log ϵ
3016	3315	1,605	3170	3155	2,605
3048	3283	1,781	3179	3145	2,781
3060	3268	1,906	3185	3139	2,906
3097	3227	2,017	3190	3135	3,017
3113	3208	2,082	3194	3130	3,082
3119	3204	2,158	3196	3128	3,158
3130	3194	2,259	3200	3124	3,259
3143	3182	2,386	3210	3115	3,386
3154	3171	2,497	3216	3109	3,497
3154	3171	2,561	3220	3105	3,561
3166	3159	2,712	3232	3092	3,712
3181	3143	2,942	3484	2868	3,712
3187	3137	3,042	3527	2834	3,712
3198	3126	3,124	3610	2769	3,942
3203	3122	3,200	3637	2746	4,042
3205	3120	3,311	3663	2729	4,124
3212	3113	3,420	3757	2662	4,124
3218	3107	3,524	3855	2609	4,042
3226	3099	3,636	3890	2573	3,942
3228	3096	3,678	3944	2533	3,712
3234	3090	3,778	4024	2484	3,561
3238	3086	3,843	4040	2470	3,497
3453	2894	3,843	4073	2450	3,385
3495	2858	3,778	4114	2426	3,259
3503	2852	3,778	4140	2410	3,158
3561	2806	3,843	4165	2396	3,082
3930	2544	3,843	4177	2389	3,017
3947	2531	3,778	4252	2346	3,017
3986	2505	3,678	4262	2340	3,082
3989	2503	3,636	4265	2339	3,158
4027	2478	3,524	4269	2337	3,259
4068	2453	3,420	4281	2330	3,386
4106	2430	3,311	4286	2326	3,497
4127	2418	3,200	4286	2326	3,561
4138	2412	3,124	4300	2319	3,712
4216	2367	3,042	4314	2310	3,942
4232	2358	3,042	4328	2302	4,042
4265	2339	3,124	4333	2299	4,124
4265	2339	3,200	4337	2297	4,200
4271	2336	3,311	4354	2289	4,311
4280	2331	3,420	4387	2272	4,311
4288	2325	3,524			
4298	2319	3,636			
4299	2319	3,678			
4305	2316	3,778			
4308	2314	3,843			

Vanillin.

Lösungsmittel: Alkohol.

(Tafel 5 Kurve 2.)

F.: 81° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2557	3910	1,605	2677	3733	2,605
2567	3895	1,781	2682	3727	2,781
2603	3840	1,906	2722	3670	2,906
2612	3827	2,017	2787	3588	3,017
2620	3812	2,082	2835	3525	3,082
2634	3790	2,158	2882	3469	3,158
2639	3785	2,259	2935	3408	3,259
2652	3767	2,385	2952	3390	3,386
2667	3747	2,497	2971	3366	3,497
2697	3707	2,561	2984	3351	3,561
2728	3665	2,712	3006	3327	3,712
2792	3583	2,942	3095	3229	3,942
2893	3457	3,042	3141	3184	4,042
2919	3425	3,124	3343	2989	4,042
2941	3401	3,200	3443	2903	4,042
2967	3371	3,311	3560	2807	4,124
2984	3351	3,420	3563	2804	4,124
3002	3333	3,524	3667	2726	4,042
3010	3322	3,636	3728	2683	3,942
3025	3305	3,678	3855	2596	3,712
3045	3285	3,778	3897	2567	3,561
3066	3262	3,843	3935	2539	3,497
3776	2649	3,843	4040	2470	3,385
3803	2632	3,778	4057	2460	3,385
3843	2603	3,678	4080	2447	3,497
3855	2596	3,636	4088	2442	3,561
3881	2578	3,524	4103	2433	3,712
3918	2552	3,420	4161	2398	3,942
3949	2530	3,311	4185	2385	4,042
4070	2452	3,311	4229	2360	4,124
4086	2444	3,420	4237	2355	4,200
4101	2434	3,524	4462	2230	4,200
4103	2433	3,636			
4112	2427	3,678			
4119	2423	3,778			
4142	2408	3,843			

Iso-vanillin.
 Lösungsmittel: Hexan.
 (Tafel 6. Kurve 1.)
 F.: 115° C.
 0,0001 —m

Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
3139	3186	2,605
3156	3169	2,781
3158	3167	2,906
3166	3159	3,017
3168	3157	3,082
3170	3155	3,158
3177	3148	3,259
3194	3130	3,385
3203	3122	3,497
3203	3122	3,561
3228	3090	3,712
3411	2933	3,712
3519	2840	3,561
3528	2833	3,497
3580	2792	3,497
3583	2790	3,561
3628	2755	3,712
3696	2706	3,942
3716	2692	4,042
3830	2613	4,042
3917	2553	3,942
3990	2502	3,712
4067	2453	3,561
4077	2449	3,497
4112	2427	3,385
4188	2384	3,259
4238	2354	3,259
4276	2333	3,385
4288	2325	3,497
4288	2325	3,561
4299	2319	3,712
4311	2312	3,942
4321	2306	4,042
4332	2300	4,124
4347	2293	4,200
4349	2291	4,311
4385	2272	4,311
4477	2225	4,311
4525	2203	4,311
4591	2175	4,200

Iso-vanillin.
Lösungsmittel: Alkohol.
(Tafel 6. Kurve 2.)
F.: 115° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2775	3605	1,605	2875	3478	2,605
2795	3580	1,781	2893	3457	2,781
2797	3577	1,906	2904	3445	2,906
2808	3563	2,017	2915	3431	3,017
2812	3558	2,082	2928	3415	3,082
2817	3550	2,158	2930	3413	3,158
2826	3535	2,259	2952	3390	3,259
2845	3515	2,385	2977	3359	3,385
2851	3507	2,497	2991	3345	3,497
2851	3507	2,561	3004	3330	3,561
2879	3472	2,712	3081	3245	3,712
2906	3443	2,942	3347	2986	3,712
2919	3425	3,042	3411	2933	3,712
2937	3405	3,124	3526	2835	3,942
2943	3399	3,200	3702	2701	3,942
2969	3368	3,311	3805	2630	3,712
2977	3359	3,420	3897	2567	3,561
3004	3330	3,524	3910	2557	3,497
3037	3294	3,636	3936	2539	3,385
3058	3270	3,678	4010	2489	3,259
3077	3250	3,778	4012	2486	3,259
3137	3188	3,843	4082	2446	3,385
3188	3141	3,843	4091	2440	3,497
3343	2989	3,778	4101	2434	3,561
3419	2924	3,778	4149	2405	3,712
3465	2885	3,843	4176	2390	3,942
3765	2656	3,843	4201	2374	4,042
3805	2630	3,778	4230	2359	4,124
3831	2612	3,678	4398	2366	4,236
3855	2596	3,636	4517	2208	4,042
3897	2567	3,524			
3944	2533	3,420			
3982	2508	3,311			
4060	2458	3,311			
4077	2448	3,420			
4100	2435	3,524			
4120	2423	3,636			
4130	2418	3,678			
4141	2409	3,778			
4163	2396	3,843			

Iso-vanillin.
Lösungsmittel: Wasser.
(Tafel 6. Kurve 3.)
F.: 115° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2755	3633	1,605	2872	3481	2,605
2782	3597	1,782	2887	3462	2,782
2785	3593	1,906	2902	3447	2,906
2795	3580	2,017	2919	3425	3,017
2804	3568	2,083	2923	3420	3,083
2806	3565	2,158	2939	3483	3,158
2817	3550	2,259	2956	3385	3,259
2835	3525	2,386	2982	3354	3,386
2849	3510	2,498	2997	3337	3,498
2851	3507	2,563	3010	3322	3,563
2879	3472	2,715	3079	3247	3,715
2917	3428	2,945	3436	2874	3,945
2919	3425	3,045	3568	2800	4,045
2943	3399	3,132	3640	2744	4,045
2952	3390	3,208	3712	2695	3,945
2967	3371	3,283	3810	2627	3,715
2984	3351	3,384	3899	2566	3,563
3020	3310	3,542	3919	2551	3,498
3043	3287	3,653	3959	2530	3,386
3058	3270	3,695	4021	2483	3,259
3093	3232	3,798	4076	2449	3,259
3113	3208	3,861	4112	2427	3,384
3786	2643	3,861	4127	2419	3,498
3802	2633	3,798	4136	2414	3,563
3849	2599	3,695	4175	2391	3,715
3861	2591	3,653	4225	2362	3,945
3886	2575	3,542	4243	2351	4,045
3940	2536	3,384	4477	2225	4,045
3973	2515	3,283			
4040	2470	3,208			
4043	2468	3,131			
4053	2462	3,132			
4055	2461	3,208			
4095	2438	3,283			
4113	2426	3,384			
4140	2410	3,542			
4151	2402	3,653			
4165	2396	3,695			
4186	2384	3,798			
4192	2379	3,861			

Veratrumaldehyd.
Lösungsmittel: Hexan.
(Tafel 7. Kurve 1.)
F.: 47° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ε	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ε
2915	3431	1,605	3095	3229	2,605
3000	3335	1,781	3103	3220	2 781
3014	3317	1,906	3111	3210	2,906
3030	3300	2,017	3117	3206	3,017
3032	3297	2,082	3124	3200	3,082
3039	3292	2,158	3126	3198	3,158
3050	3280	2,259	3130	3194	3,259
3066	3262	2,385	3141	3184	3,385
3075	3252	2,497	3145	3180	3,497
3083	3243	2,561	3152	3173	3,561
3099	3224	2,712	3164	3161	3,712
3113	3208	2,942	3295	3034	3 942
3124	3200	3,042	3423	2921	3,942
3126	3198	3,124	3596	2780	3,942
3132	3192	3,200	3621	2761	4 042
3134	3190	3,311	3648	2741	4,124
3143	3182	3,420	3658	2733	4,200
3147	3178	3,524	3712	2695	4,200
3156	3169	3,636	3741	2673	4,124
3158	3167	3,678	3808	2628	4 042
3164	3161	3,778	3843	2603	3 942
3177	3148	3,843	3945	2532	3 712
3407	2935	3,843	3997	2497	3,561
3489	2863	3,778	4012	2488	3,497
3535	2826	3,778	4039	2471	3,385
3560	2807	3,843	4097	2437	3,259
3895	2569	3,843	4126	2419	3,158
3923	2548	3,778	4165	2396	3,158
3951	2530	3,678	4185	2385	3,259
3968	2518	3,636	4202	2374	3,385
4003	2493	3,524	4214	2368	3,497
4024	2481	3,420	4212	2369	3,561
4061	2457	3,311	4223	2364	3,712
4093	2439	3,200	4243	2351	3 542
4131	2417	3,124	4250	2347	4,042
4185	2385	3,124	4258	2342	4,124
4191	2380	3,200	4263	2340	4,200
4200	2375	3,311	4276	2332	4,311
4213	2368	3,420	4342	2295	4,311
4215	2367	3,524			
4224	2363	3,636			
4226	2362	3,678			
4230	2359	3,778			
4231	2358	3,843			

Veratrumaldehyd.
Lösungsmittel: Alkohol.
(Tafel 7. Kurve 2.)
F.: 47° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2845	3515	1,605	2921	3423	2,605
2849	3510	1,781	2947	3395	2,781
2857	3497	1,906	2958	3382	2,906
2869	3485	2,017	2977	3359	3,017
2875	3478	2,082	2980	3356	3,082
2881	3470	2,158	2986	3350	3,158
2887	3463	2,259	3064	3330	3,259
2902	3447	2,385	3022	3308	3,385
2910	3437	2,497	3048	3283	3,497
2917	3428	2,561	3052	3278	3,561
2939	3403	2,712	3103	3220	3,712
2969	3368	2,942	3124	3200	3,743
2980	3356	3,042	3181	3143	3,899
2995	3340	3,124	3214	3111	3,942
2997	3337	3,200	3299	3030	3,942
3010	3322	3,311	3329	3003	3,899
3027	3303	3,420	3503	2852	3,899
3056	3273	3,524	3523	2837	3,942
3073	3255	3,636	3623	2759	4,042
3077	3250	3,678	3659	2732	4,042
3105	3218	3,778	3740	2674	3,942
3124	3200	3,843	3753	2665	3,899
3803	2632	3,843	3815	2624	3,742
3817	2623	3,778	3835	2609	3,712
3862	2590	3,678	3905	2561	3,561
3867	2587	3,636	3917	2553	3,497
3900	2565	3,524	3952	2529	3,385
3945	2532	3,420	3998	2496	3,259
3983	2507	3,311	4106	2430	3,259
4022	2482	3,200	4137	2413	3,385
4098	2465	3,124	4142	2408	3,497
4088	2442	3,124	4147	2405	3,561
4098	2436	3,200	4181	2387	3,712
4114	2426	3,311	4190	2380	3,743
4131	2417	3,420	4207	2372	3,899
4151	2403	3,524	4213	2369	3,942
4163	2396	3,636	4229	2360	4,042
4163	2396	3,678	4263	2340	4,124
4179	2389	3,778	4276	2332	4,200
4186	2384	3,843	4384	2273	4,200
			4414	2257	4,124
			4495	2217	4,042

Veratrumaldehyd.
Lösungsmittel: Wasser.
(Tafel 7. Kurve 3.)
F.: 47° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2800	3575	1,605	2910	3437	2,605
2817	3550	1,782	2921	3423	2,782
2826	3535	1,906	2941	3401	2,906
2831	3530	2,017	2950	3393	3,017
2837	3523	2,083	2950	3393	3,083
2842	3517	2,158	2962	3377	3,158
2849	3510	2,259	2971	3366	3,259
2867	3487	2,386	2995	3340	3,386
2875	3478	2,498	3018	3313	3,498
2877	3475	2,563	3032	3297	3,563
2902	3447	2,715	3079	3247	3,715
2928	3415	2,945	3514	2844	3,945
2937	3405	3,045	3691	2709	3,945
2960	3380	3,132	3821	2620	3,715
2965	3374	3,208	3892	2571	3,563
2982	3354	3,283	3920	2550	3,498
2997	3337	3,384	3953	2528	3,386
3025	3305	3,542	3990	2502	3,259
3050	3280	3,653	4025	2480	3,158
3060	3268	3,695	4057	2460	3,083
3075	3252	3,798	4064	2455	3,083
3093	3232	3,861	4097	2437	3,158
3810	2627	3,861	4112	2427	3,259
3831	2609	3,798	4129	2418	3,386
3853	2597	3,695	4148	2404	3,495
3871	2583	3,653	4156	2400	3,563
3908	2558	3,542	4191	2380	3,715
3952	2529	3,384	4232	2358	3,945
3985	2506	3,283			
4010	2489	3,208			
4040	2470	3,132			
4085	2444	3,132			
4101	2434	3,208			
4122	2422	3,283			
4137	2413	3,384			
4161	2398	3,542			
4170	2393	3,653			
4177	2389	3,695			
4185	2384	3,798			
4192	2379	3,861			

Gallusaldehyd.
Lösungsmittel: Aether.
(Tafel 8. Kurve 1.)

0,002 —m			0 0002 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge;	log ϵ
2792	3582	1,201	2954	3387	2,304
2802	3572	1,304	2993	3343	2,480
2837	3523	1,480	3002	3330	2,605
2867	3487	1,605	3012	3320	2,716
2890	3460	1,716	3016	3315	2,781
2900	3450	1,781	3022	3308	2,857
2906	3443	1,857	3039	3292	2,958
2921	3423	1,958	3056	3273	3,084
2928	3415	2,084	3073	3255	3,196
2950	3393	2,196	3081	3245	3,260
2952	3390	2,260	3107	3215	3,411
2982	3354	2,411	3141	3184	3,641
3010	3322	2,641	3170	3155	3,741
3016	3315	2,741	3224	3100	3,823
3035	3295	2,823	3224	3100	3,823
3035	3295	2,823	3228	3096	3,899
3037	3294	2,899	3343	2989	4,010
3048	3283	3,010	3487	2865	4,010
3060	3268	3,119	3580	2792	3,899
3073	3255	3,223	3580	2792	3,823
3091	3234	3,335	3662	2730	3,741
3095	3229	3,377	3718	2690	3,641
3107	3215	3,477	3774	2650	3,411
3117	3206	3,542	3827	2616	3,260
3757	2662	3,542	3843	2603	3,196
3771	2653	3,477	3897	2567	3,084
3799	2634	3,377	3949	2530	2,958
3810	2627	3,335	3978	2511	2,857
3857	2594	3,223	4103	2433	2,857
3883	2577	3,119	4101	2435	2,958
3912	2556	3,010	4120	2422	3,084
3952	2529	2,899	4136	2414	3,196
3965	2520	2,823	4144	2406	3,260
4010	2489	2,741	4161	2398	3,411
4080	2447	2,741	4176	2390	3,641
4106	2431	2,823	4190	2380	3,741
4109	2429	2,899	4217	2366	3,823
4118	2424	3,010	4217	2366	3,899
4130	2418	3,119	4274	2334	4,010
4136	2414	3,223	4300	2319	4,119
4148	2404	3,335	4417	2255	4,223
4151	2402	3,377			
4163	2398	3,477			
4165	2396	3,542			

Gallusaldehyd.
Lösungsmittel: Alkohol.
(Tafel 8. Kurve 2.)

0,001 —m			0 0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2515	3975	1,605	2586	3865	2,605
2523	3965	1,781	2612	3827	2,781
2535	3945	1,906	2634	3790	2,906
2550	3922	2,017	2667	3747	3,017
2563	3902	2,082	2699	3704	3,082
2573	3885	2,158	2720	3673	3,158
2588	3862	2,259	2802	3572	3,259
2630	3798	2,385	2881	3470	3,385
2662	3753	2,497	2925	3417	3,497
2687	3720	2,561	2932	3411	3,561
2735	3658	2,712	3006	3327	3,712
2824	3540	2,942	3111	3210	3,942
2837	3523	3,042	3353	2980	3,942
2869	3486	3,123	3513	2844	3,712
2879	3472	3,200	3607	2770	3,561
2902	3447	3,311	3618	2763	3,497
2921	3423	3,420	3656	2735	3,385
2952	3390	3,524	3716	2692	3,259
2973	3364	3,636	3741	2673	3,158
2980	3356	3,678	3760	2654	3,082
3008	3325	3,778	3805	2630	3,017
3032	3297	3,843	4035	2473	3,017
3491	2861	3,843	4060	2458	3,982
3515	2843	3,778	4062	2457	3,158
3560	2807	3,678	4078	2448	3,259
3577	2841	3,636	4103	2433	3,311
3615	2765	3,524	4120	2423	3,497
3658	2733	3,420	4125	2420	3,561
3688	2711	3,311	4156	2400	3,712
3719	2689	3,200	4215	2367	3,942
3741	2673	3,124	4244	2350	4,042
3791	2640	3,042	4336	2294	4,124
3827	2616	2,942	4359	2286	4,200
3937	2538	2,712			
4010	2489	2,712			
4057	2460	2,942			
4066	2454	3,042			
4083	2445	3,124			
4090	2441	3,200			
4103	2433	3,385			
4112	2427	3,420			
4130	2417	3,524			
4140	2410	3,636			
4143	2407	3,678			
4161	2398	3,778			
4169	2394	3,843			

Syringaaldehyd.

Lösungsmittel: Aether. (Tafel 9. Kurve 1).

F.: 113° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2840	3520	1,605	3020	3310	2,605
2904	3445	1,781	3035	3295	2,781
2906	3443	1,906	3045	3285	2,906
2928	3415	2,017	3052	3278	3,017
2937	3405	2,082	3060	3268	3,082
2958	3382	2,158	3064	3264	3,158
2980	3356	2,259	3073	3255	3,259
2980	3356	2,259	3073	3255	3,259
2997	3331	2,385	3083	3243	3,385
3004	3330	2,497	3097	3227	3,497
3010	3322	2,561	3105	3218	3,561
3025	3305	2,712	3117	3206	3,712
3050	3280	2,942	3164	3161	3,942
3054	3276	3,042	3194	3130	4,042
3064	3264	3,124	3517	2841	4,042
3068	3260	3,200	3583	2790	3,942
3079	3247	3,311	3681	2716	3,712
3089	3236	3,420	3722	2687	3,561
3095	3229	3,524	3758	2661	3,497
3117	3206	3,636	3801	2633	3,385
3124	3200	3,678	3833	2610	3,259
3130	3194	3,778	3875	2581	3,158
3139	3186	3,843	3909	2558	3,082
3635	2748	3,843	3915	2554	3,017
3656	2735	3,778	3952	2529	2,906
3677	2718	3,678	4083	2445	2,906
3698	2704	3,636	4095	2438	3,017
3757	2662	3,524	4098	2436	3,082
3776	2649	3,420	4101	2434	3,158
3910	2627	3,311	4111	2428	3,259
3838	2607	3,200	4130	2418	3,385
3852	2598	3,124	4138	2412	3,497
3898	2566	3,042	4143	2407	3,561
3919	2551	2,942	4149	2403	3,712
3982	2508	2,712	4188	2382	3,942
4070	2452	2,712	4200	2375	4,042
4104	2432	2,042	4219	2366	4,124
4105	2431	3,042	4282	2329	4,200
4114	2426	3,124			
4119	2423	3,200			
4130	2418	3,311			
4140	2410	3,420			
4141	2410	3,524			
4156	2400	3,636			
4162	2397	3,678			
4162	2397	3,678			
4168	2395	3,778			
4177	2389	3,843			

Syringaaldehyd.
Lösungsmittel: Aether.
(Tafel 9. Kurve 2).
F.: 113° C.

0,001 —m			0 0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2467	4055	1,605	2590	3935	2,605
2477	4035	1,781	2600	3843	2,781
2495	4005	1,906	2634	3790	2,906
2507	3987	2,017	2853	3505	3,017
2510	3983	2,082	2867	3487	3,082
2523	3965	2,158	2885	3465	3,158
2545	3927	2,259	2906	3443	3,259
2586	3865	2,385	2928	3415	3,385
2627	3802	2,497	2954	3387	3,497
2647	3775	2,561	2965	3374	3,561
2817	3550	2,712	2997	3337	3,712
2857	3497	2,942	3070	3257	3,942
2875	3478	3,042	3113	3208	4,042
2887	3463	3,124	3373	2964	4,042
2897	3453	3,200	3455	2893	3,942
2915	3431	3,311	3586	2787	3,712
2935	3408	3,420	3653	2737	3,561
2956	3385	3,524	3673	2722	3,497
2975	3362	3,636	3707	2697	3,385
2980	3356	3,678	3755	2664	3,259
3006	3327	3,778	3807	2629	3,158
3010	3322	3,843	3831	2612	3,082
3558	2808	3,843	3871	2583	3,017
3561	2806	3,778	3942	2535	2,906
3617	2764	3,678	4022	2482	2,906
3635	2748	3,636	4053	2462	3,017
3665	2727	3,524	4060	2458	3,082
3700	2702	3,420	4070	2452	3,158
3750	2667	3,311	4085	2444	3,259
3774	2650	3,200	4098	2436	3,385
3813	2625	3,124	4111	2428	3,497
3847	2600	3,042	4116	2425	3,561
3881	2578	2,942	4136	2413	3,712
3969	2517	2,712	4177	2390	3,942
4010	2489	2,712	4193	2378	4,042
4043	2468	2,942	4229	2360	4,124
4060	2458	3,042	4293	2322	4,200
4068	2453	3,124			
4076	2449	3,200			
4091	2440	3,311			
4101	2434	3,420			
4119	2423	3,524			
4124	2420	3,636			
4131	2417	3,678			
4143	2407	3,778			
4145	2405	3,843			

Syringaaldehyd.
 Lösungsmittel: Wasser.
 (Tafel 9. Kurve 3).
 F.: 113° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2502	3995	1,605	2614	3825	2,605
2512	3980	1,782	2760	3625	2,782
2528	3957	1,906	2775	3605	2,906
2540	3935	2,017	2849	3510	3,017
25n47	3925	2,083	2877	3475	3,083
2563	3902	2,158	2885	3465	3,158
2615	3820	2,386	2906	3443	3,259
2650	3770	2,498	2937	3405	3,386
2675	3735	2,563	2965	3374	3,498
2682	3727	2,715	2975	3362	3,563
2847	3512	2,945	3020	3310	3,715
2867	3487	3,045	3119	3204	3,945
2897	3453	3,132	3192	3133	4,045
3008	3325	3,695	3713	2694	3,386
2910	3437	3,208	3347	2986	4,045
2925	3417	3,283	3435	2909	3,945
2943	3399	3,384	3580	2792	3 715
2980	3356	3,542	3656	2735	3,563
2997	3337	3,653	3688	2711	3 498
3030	3300	3,798	3804	3631	3,259
3045	3285	3,861	3822	2619	3,158
3546	2817	3,861	3840	2605	3,083
3560	2807	3,798	3871	2583	3,017
3598	2778	3,695	3959	2524	2,906
3626	2756	3,653	4027	2480	2,906
3658	2733	3,542	4073	2450	3,017
3722	2687	3,384	4093	2439	3,083
3751	2666	3,283	4095	2438	3,158
3772	2652	3,208	4107	2430	3,259
3802	2632	3,132	4136	2413	3,386
3871	2583	3,045	4143	2408	3,498
3905	2560	2,945	4155	2401	3,563
4061	2457	2,945	4189	2381	3,715
4074	2450	3,045	4239	2354	3,945
4101	2435	3,132	4251	2346	4,045
4113	2426	3,208			
4119	2423	3,283			
4130	2417	3,384			
4156	2400	3,542			
4169	2394	3,653			
4176	2390	3,695			
4196	2376	3,798			
4195	2377	3,861			

Trimethylgallusaldehyd.
Lösungsmittel: Aether.
(Tafel 10 Kurve 1.)
F.: 75° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2760	3625	1,201	2982	3354	2,304
2806	3565	1,304	3000	3335	2,480
2855	3500	1,480	3010	3322	2,605
2862	3493	1,605	3025	3305	2,716
2881	3470	1,716	3027	3303	2,781
2900	3450	1,781	3039	3292	2,857
2912	3434	1,857	3054	3276	2,958
2939	3403	1,958	3064	3264	3,084
2965	3374	2,084	3079	3247	3,196
2973	3364	2,196	3087	3238	3,260
2980	3356	2,260	3117	3206	3,411
3012	3320	2,411	3198	3126	3,641
3022	3308	2,641	3236	3088	3,741
3027	3303	2,741	3283	3045	3,823
3041	3290	2,823	3380	2856	3,899
3045	3285	2,899	3681	2716	3,899
3066	3262	3,010	3747	2669	3,823
3075	3252	3,119	3780	2647	3,741
3079	3247	3,223	3827	2616	3,641
3097	3227	3,335	3912	2556	3,411
3105	3218	3,377	3982	2508	3,196
3150	3175	3,542	4024	2481	3,084
3863	2590	3,542	4143	2407	3,084
3883	2577	3,477	4163	2396	3,196
3915	2554	3,377	4175	2389	3,260
3929	2544	3,335	4203	2373	3,411
3971	2516	3,223	4247	2348	3,641
3980	2510	3,119	4266	2338	3,741
4007	2491	3,010	4270	2336	3,823
4060	2458	2,899	4294	2322	3,899
4070	2452	2,823	4329	2302	4,010
4133	2415	2,823	4357	2286	4,119
4142	2408	2,899	4371	2279	4,223
4176	2390	3,010	4482	2222	4,335
4183	2386	3,119	4507	2212	4,377
4185	2384	3,223			
4207	2372	3,335			
4209	2371	3,377			
4227	2361	3,477			
4241	2352	3,542			

Trimethylgallusaldehyd.
Lösungsmittel: Alkohol.
(Tafel 10. Kurve 2.)
F.: 75° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2775	3605	1,188	2910	3437	2,605
2782	3597	1,333	2923	3420	2,781
2785	3593	1,430	2954	3381	2,906
2790	3585	1,502	2969	3368	3,017
2802	3572	1,605	2971	3366	3,082
2812	3558	1,781	2982	3354	3,158
2831	3530	1,906	3004	3330	0,259
2837	3523	2,017	3050	3280	3,385
2847	3512	2,082	3077	3250	3,497
2851	3507	2,158	3093	3232	3,561
2860	3495	2,259	3137	3188	3,712
2881	3470	2,385	3390	2947	3,942
2897	3453	2,497	3567	2801	3,942
2904	3445	2,561	3753	2665	3,712
2915	3431	2,712	3810	2627	3,561
2950	3393	2,942	3830	2613	3,497
2969	3368	3,042	3888	2574	3,385
2989	3347	3,124	3940	2536	3,259
3010	3322	3,200	3989	2503	3,158
3032	3297	3,311	4000	2495	3,017
3056	3273	3,420	4034	2474	2,906
3072	3255	3,524	4091	2440	2,906
3126	3198	3,636	4131	2417	3,017
3137	3188	3,678	4128	2418	3,082
3196	3128	3,778	4140	2409	3,158
3214	3111	3,843	4163	2396	3,259
3682	2715	3,843	4201	2375	3,385
3717	2692	3,778	4226	2362	3,497
3763	2657	3,678	4238	2354	3,561
3786	2643	3,636	4257	2343	3,942
3837	2608	3,524	4304	2316	3,942
3857	2594	3,420	4318	2309	4,042
3888	2574	3,311	4321	2306	4,124
3924	2547	3,200	4420	2253	4,200
3973	2515	3,124			
4019	2484	3,042			
4130	2417	3,042			
4162	2397	3,124			
4177	2390	3,200			
4199	2375	3,311			
4215	2368	3,420			
4223	2364	3,524			
4251	2346	3,636			
4257	2343	3,678			
4274	2334	3,778			
4284	2328	3,843			

Trimethylgallusaldehyd.

Lösungsmittel: Wasser. (Tafel 10. Kurve 3.)

F.: 75° C.

0,00099 —m

0,000099 —m

Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2733	3657	1,192	2890	3460	2,609
2750	3638	1,337	2917	3428	2,786
2762	3623	1,434	2935	3408	2,910
2764	3620	1,506	2956	3385	3,021
2773	3608	1,609	2969	3368	3,087
2795	3580	1,786	2989	3347	3,162
2800	3575	1,910	3008	3325	3,263
2808	3563	2,021	3054	3276	3,390
2817	3550	2,087	3089	3236	3,502
2826	3535	2,162	3126	3198	3,566
2837	3523	2,263	3218	3107	3,719
2857	3497	2,390	3404	2937	3,949
2869	3485	2,502	3596	2780	3,949
2885	3465	2,566	3760	2659	3,719
2908	3404	2,719	3817	2623	3,566
2943	3399	2,949	3848	2599	3,502
2958	3382	3,047	3890	2573	3,390
2989	3347	3,136	3923	2548	3,263
2995	3340	3,212	3958	2524	3,162
3018	3313	3,287	3998	2496	3,087
3056	3273	3,388	4013	2487	3,021
3109	3213	3,545	4083	2445	2,910
3156	3169	3,657	4143	2407	2,910
3207	3118	3,699	4162	2397	3,021
3255	3069	3,802	4176	2390	3,087
3286	3042	3,865	4208	2371	3,162
3695	2707	3,865	4217	2367	3,263
3724	2686	3,802	4232	2358	3,390
3757	2662	3,699	4257	2343	3,502
3795	2637	3,657	4269	2337	3,566
3830	2613	3,545	4282	2329	3,719
3873	2582	3,388	4322	2306	3,949
3917	2553	3,287	4348	2292	4,049
3956	2526	3,212	4417	2255	4,136
3966	2519	3,136			
4021	2483	3,049			
4037	2472	2,949			
4155	2401	2,949			
4179	2388	3,049			
4193	2378	3,136			
4203	2374	3,212			
4221	2364	3,287			
4244	2350	3,388			
4260	2341	3,388			
4274	2334	3,657			
4296	2320	3,699			
4304	2316	3,802			
4312	2311	3,865			

Zimtaldehyd.

Lösungsmittel: Hexan.

(Tafel 13. Kurve 1.)

Kp.: $16\text{ mm } 119^{\circ}\text{ C.}$

0,001 —m

F.: $-4,5^{\circ}\text{ C}$

0,0001 —m

Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2747	3640	1,605	3181	3143	2,605
3060	3268	1,906	3212	3113	2,781
3089	3236	2,017	3240	3084	2,906
3101	3222	2,082	3251	3074	3,017
3101	3222	2,158	3251	3074	3,082
3117	3206	2,259	3264	3061	3,158
3137	3188	2,386	3269	3058	3,259
3154	3171	2,497	3280	3048	3,385
3162	3163	2,561	3283	3045	3,497
3194	3130	2,712	3284	3044	3,561
3234	3090	2,942	3299	3030	3,712
3247	3078	3,042	3343	2989	3,942
3259	3065	3,124	3372	2965	4,042
3267	3060	3,200	3373	2964	4,124
3275	3052	3,311	3423	2921	4,200
8280	3048	3,420	3505	2850	4,311
3291	3038	3,524	3684	2713	4,311
3297	3032	3,636	3788	2642	4,200
3299	3030	3,678	3855	2596	4,124
3303	3026	3,778	3858	2593	4,042
3315	3014	3,843	3903	2562	0,942
3975	2514	3,843	4010	2489	3,942
4002	2494	3,778	4073	2450	3,561
4033	2475	3,678	4090	2441	3,497
4040	2470	3,636	4132	2416	3,385
4075	2449	3,524	4200	2375	3,259
4231	2417	3,420	4332	2300	3,259
4256	2400	3,311	4356	2287	3,385
4310	2370	3,200	4356	2287	3,497
4320	2307	3,200	4372	2279	3,661
4354	2289	3,311	4378	2276	3,712
4360	2285	3,420	4406	2261	3,942
4384	2273	3,524	4421	2252	4,042
4386	2272	3,636	4433	2247	4,124
4388	2271	3,678	4457	2235	4,124
4395	2268	3,778			
4387	2267	3,843			

Zimtaldehyd.

Lösungsmittel: Alkohol.

(Tafel 13. Kurve 2).

Kp.: $_{16\text{ mm}}$ 119°C .

F.: $-4,5^{\circ}\text{C}$

0,001 —m

0,0001 —m

Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2707	3690	1,605	2980	3356	2,605
2742	3647	1,781	3041	3290	2,906
3780	3600	1,906	3058	3270	3,017
2802	3572	2,017	3068	3260	3,082
2817	3550	2,082	3077	3250	3,158
2837	3523	2,158	3085	3240	3,259
2867	3487	2,259	3111	3210	3,385
2910	3437	2,385	3132	3192	3,497
2937	3405	2,497	3139	3186	3,561
2956	3385	2,561	3164	3161	3,712
2997	3331	2,712	3214	3111	3,942
3041	3290	2,942	3236	3088	4,042
3050	3280	3,042	3255	3069	4,124
3068	3260	3,124	3277	3050	4,200
3083	3243	3,200	3365	2970	4,311
3099	3224	3,311	3623	2758	4,311
3111	3210	3,420	3703	2700	4,200
3134	3190	3,524	3743	2672	4,124
3150	3175	3,636	3783	2645	4,042
3158	3167	3,678	3831	2612	3,942
3173	3153	3,778	3915	2554	3,712
3177	3148	3,843	3983	2507	3,561
3886	2575	3,843	3991	2501	3,497
3900	2565	3,778	4050	2464	3,385
3940	2536	3,678	4142	2408	3,259
3958	2524	3,636	4257	2343	3,259
3997	2497	3,524	4298	2319	3,385
4057	2460	3,420	4311	2312	3,497
4106	2431	3,311	4317	2309	3,561
4194	2377	3,200	4353	2289	3,712
4220	2365	3,200	4371	2279	3,942
4284	2328	3,311	4396	2266	4,042
4292	2323	3,420			
4311	2312	3,524			
4328	2303	3,636			
4343	2294	3,778			
4348	2292	3,843			

Zimtaldehyd.

Lösungsmittel: Wasser.

(Tafel 13. Kurve 3).

Kp.: 16 mm 119° C.

F.: — 4,5° C

0,001 —m

0,0001 —m

Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
2731	3660	1,782	2902	3447	2,605
2770	3610	1,906	2939	3403	2,782
2787	3588	2,017	2947	3395	2,906
2800	3575	2,083	2965	3374	3,017
2815	3555	2,158	2973	3364	3,083
2833	3528	2,259	2986	3350	3,158
2860	3495	2,386	3002	3333	3,259
2879	3472	2,498	3027	3303	3,386
2895	3455	2,563	3059	3280	3,498
2971	3428	2,715	3062	3266	3,563
2950	3393	2,945	3089	3236	3,715
2962	3377	3,045	3130	3194	3,945
2982	3354	3,132	3147	3178	4,045
2989	3347	3,208	3173	3153	4,132
3000	3335	3,283	3198	3126	4,208
3025	3305	3,384	3207	3118	4,283
3039	3292	3,542	3281	3047	4,384
3062	3266	3,653	3609	2769	4,384
3085	3240	3,695	3726	2684	4,283
3103	3229	3,798	3730	2682	4,208
3109	3213	3,861	3771	2653	4,132
3865	2588	3,861	3821	2620	4,045
3881	2578	3,798	3858	2593	3,945
3929	2544	3,695	3903	2562	3,715
3976	2513	3,653	4000	2495	3,563
4024	2481	3,542	4017	2485	3,498
4055	2461	3,384	4073	2450	3,386
4177	2390	3,283	4143	2407	3,259
4232	2358	3,283	4226	2362	3,259
4278	2332	3,384	4264	2340	3,386
4288	2325	3,542	4300	2318	3,498
4312	2311	3,653	4305	2316	3,563
4332	2300	3,695	4325	2304	3,715
4341	2296	3,798	4347	2293	3,945
4343	2294	3,861	4372	2279	4,045
			4384	2273	4,132
			4564	2186	4,132

Hydrozimaldehyd.
Lösungsmittel: Hexan.
(Tafel 1. Kurve 1.)
Kp.: 1mm 63° C.

0,01 —m			0,001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
3018	3313	0,605	3677	2718	1,605
3037	3294	0,781	3695	2707	1,781
3052	3278	0,906	3702	2701	1,906
3079	3247	1,017	3706	2698	2,017
3083	3243	1,082	3712	2695	2,082
3130	3194	1,158	3715	2693	2,158
3164	3161	1,259	3731	2681	2,158
3269	3058	1,385	3734	2678	2,082
3417	2926	1,497	3747	2669	2,082
3419	2924	1,497	3760	2659	2,158
3648	2741	1,497	3792	2639	2,158
3658	2733	1,561	3796	2636	2,158
3683	2715	1,712	3808	2628	2,259
3703	2700	1,942	3873	2582	2,259
3708	2697	2,042	3895	2568	2,158
3712	2659	2,124	3965	2520	2,158
3715	2693	2,200	3982	2508	2,082
3733	2679	2,200	4049	2465	2,017
3734	2678	2,124	4067	2453	1,906
3753	2665	2,124	4127	2418	1,781
3758	2661	2,200	4196	2377	1,605
3792	2639	2,200	4341	2296	1,605
3795	2637	2,200	4400	2265	1,781
3819	2622	2,311	4402	2263	1,906
3871	2583	2,311	4421	2252	2,017
3902	2563	2,200	4423	2250	2,082
3962	2522	2,200	4447	2239	2,158
3983	2508	2,124	4477	2225	2,259
4037	2472	2,124	4480	2223	2,385
4041	2469	2,124			
4045	2467	2,042			
4065	2455	1,942			
4155	2401	1,712			
4226	2362	1,561			
4249	2348	1,497			
4294	2321	1,497			
4321	2307	1,561			
4387	2271	1,712			
4435	2245	1,942			
4447	2239	2,124			
4454	2236	2,200			
4462	2233	2,311			
4477	2225	2,420			
4478	2225	2,524			
4482	2222	2,636			

Hydrozimaldehyd.
Lösungsmittel: Alkohol.
(Tafel 1. Kurve 2).
Kp.: 1mm 63° C.

0,01 —m			0,001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
3283	3045	0,605	3685	2712	1,605
3347	2986	0,781	3693	2708	1,781
3405	2937	0,906	3702	2701	1,906
3573	2797	1,017	3706	2699	2,017
3598	2778	1,082	3715	2693	2,082
3631	2752	1,158	3715	2693	2,158
3643	2743	1,159	3726	2684	2,259
3662	2730	1,385	3730	2682	2,259
3671	2723	1,497	3738	2675	2,158
3677	2718	1,561	3741	2673	2,082
3685	2712	1,712	3761	2658	2,082
3709	2696	1,942	3762	2657	2,158
3710	2696	2,042	3809	2628	2,259
3712	2695	2,124	3811	2578	2,259
3718	2690	2,200	3975	2514	2,158
3735	2678	2,200	3983	2507	2,082
3741	2673	2,124	4057	2460	2,017
3757	2662	2,124	4127	2418	1,906
3767	2655	2,200	4215	2367	1,781
3810	2627	2,311	4263	2340	1,781
3877	2580	2,311	4274	2333	1,906
3971	2516	2,200	4294	2321	2,017
3997	2497	2,124	4341	2296	2,082
4011	2488	2,124	4371	2279	2,158
4029	2477	2,124	4435	2246	2,259
4051	2463	2,042	4455	2236	2,385
4059	2459	1,942	4494	2217	2,497
4161	2397	1,712	4496	2216	2,561
4353	2290	1,942			
4359	2285	1,712			
4393	2268	2,042			
4440	2242	2,124			
4447	2239	2,200			
4462	2233	2,311			
4480	2224	2,420			
4486	2221	2,524			
4496	2216	2,636			
4501	2215	2,678			
4510	2210	2,778			
4513	2208	2,843			

Guajacol.

Lösungsmittel: Hexan.

(Tafel 11. Kurve 1.)

F.: 28,5° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
3433	2911	1,605	3492	2860	2,605
3443	2903	1,781	3504	2851	2,781
3449	2898	1,906	3505	2850	2,906
3455	2893	2,017	3517	2842	3,017
3459	2888	2,082	3519	2840	3,082
3461	2887	2,152	3524	2836	3,158
3467	2882	2,259	3528	2833	3,259
3476	2874	2,385	3563	2804	3,259
3482	2870	2,497	3583	2790	3,259
3483	2868	2,561	3607	2770	3,385
3493	2859	2,712	3635	2748	3,385
3513	2844	2,942	3722	2687	3,259
3519	2840	3,042	3753	2665	3,158
3523	2837	3,123	3778	2648	3,082
3525	2836	3,200	3802	2633	3,017
3542	2802	3,311	3840	2605	2,906
3554	2812	3,311	3861	2591	2,781
3601	2776	3,311	3910	2557	2,605
3617	2764	3,420	4220	2365	2,605
3623	2758	3,420	4246	2349	2,781
3679	2717	3,311	4252	2346	2,906
3740	2674	3,200	4274	2334	3,017
3760	2659	3,124	4276	2333	3,082
3788	2642	3,042	4298	2319	3,158
3837	2608	2,942	4303	2317	3,259
3869	2585	2,712	4322	2306	3,385
3928	2545	2,561	4347	2293	3,497
3937	2538	2,497	4372	2279	3,561
3970	2517	2,385			
4009	2490	2,259			
4031	2476	2,152			
4061	2457	2,082			
4160	2399	2,152			
4162	2397	2,259			
4188	2383	2,385			
4200	2375	2,497			
4207	2372	2,561			
4226	2362	2,712			
4262	2340	2,942			
4276	2333	3,042			
4287	2326	3,124			
4304	2316	3,200			
4321	2306	3,311			
4348	2292	3,420			
4419	2253	3,524			

Pyrogallol
Lösungsmittel: Aether.
(Tafel 8. Kurve 4.)
F.: 132° C.

0,01 —m			0,001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ε	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ε
3463	2886	0,605	3521	2838	1,605
3466	2884	0,781	3533	2827	1,781
3480	2871	0,906	3541	2821	1,906
3491	2861	1,017	3552	2813	2,017
3491	2861	1,082	3550	2815	2,082
3496	2857	1,158	3560	2807	2,158
3500	2854	1,259	3565	2803	2,259
3509	2847	1,385	3575	2796	2,385
3519	2840	1,497	3590	2785	2,497
3521	2838	1,561	3603	2773	2,561
3533	2827	1,712	3660	2732	2,712
3541	2821	1,942	3867	2587	2,712
3548	2816	2,042	3970	2517	2,561
3561	2806	2,124	3988	2504	2,497
3565	2803	2,200	4047	2466	2,497
3578	2793	2,311	4068	2453	2,561
3587	2787	2,420	4118	2424	2,712
3590	2784	2,524	4158	2399	2,942
3648	2741	2,636	4172	2392	3,042
3660	2732	2,678	4186	2384	3,124
3693	2708	2,778	4192	2378	3,200
3817	2623	2,778	4229	2360	3,311
3867	2587	2,678	4244	2350	3,420
3877	2580	2,636	4251	2346	3,524
3970	2517	2,524	4282	2330	3,636
4066	2454	2,524	4298	2319	3,678
4109	2429	2,636	4334	2299	3,778
4118	2424	2,678			
4131	2417	2,778			
4139	2411	2,843			

Pyrogallol
Lösungsmittel: Alkohol.
(Tafel 11. Kurve 2.)
F.: 132° C.

0,001 —m

0,0001 —m

Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
3493	2860	1,781	3588	2786	2,605
3503	2852	1,605	3672	2722	2,781
3523	2837	1,906	3710	2696	2,906
3531	2829	2,017	3782	2646	2,906
3546	2817	2,082	3824	2618	2,781
3546	2817	2,158	3923	2548	2,605
3550	2814	2,259	4100	2435	2,605
3561	2806	2,385	4114	2426	2,781
3571	2798	2,497	4138	2412	2,906
3582	2791	2,561	4155	2401	3,017
3605	2772	2,712	4177	2390	3,082
3892	2571	2,712	4180	2388	3,158
3946	2532	2,561	4203	2374	3,259
3986	2505	2,497	4224	2363	3,385
4023	2482	2,497	4250	2347	3,497
4061	2457	2,561	4264	2339	3,561
4091	2441	2,712	4331	2300	3,712
4155	2401	2,942			
4163	2396	3,042			
4181	2388	3,124			
4207	2372	3,200			
4220	2365	3,311			
4240	2352	3,420			
4278	2331	3,524			
4299	2319	3,636			
4307	2314	3,678			
4335	2298	3,778			
4382	2274	3,843			

1,3-Dimethylpyrogallol.

Lösungsmittel: Hexan.

(Tafel 11. Kurve 3).

F.: 56° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
3515	2843	1,605	3570	2799	2,605
3519	2840	1,781	3585	2788	2,781
3528	2833	1,906	3602	2744	2,906
3531	2829	2,017	3630	2753	2,906
3532	2828	2,082	3638	2745	2,906
3533	2827	2,158	3708	2697	3,017
3539	2822	2,259	3743	2672	3,017
3550	2814	2,385	3809	2628	2,906
3558	2808	2,497	3840	2605	2,781
3559	2808	2,561	3914	2555	2,605
3580	2792	2,712	4063	2456	2,605
3660	2732	2,942	4096	2439	2,781
3765	2656	2,942	4111	2428	2,906
3851	2598	2,712	4123	2421	3,017
3968	2518	2,561	4132	2416	3,082
3988	2504	2,497	4143	2407	3,158
4019	2484	2,497	4156	2400	3,259
4034	2474	2,561	4207	2372	3,385
4088	2442	2,712	4221	2364	3,497
4116	2425	2,942	4257	2343	3,561
4130	2417	3,042	4262	2340	3,712
4143	2407	3,124			
4161	2398	3,200			
4206	2372	3,420			
4250	2347	3,524			
4292	2323	3,636			
4299	2319	3,678			
4349	2291	3,778			
4372	2279	3,843			

Pyrogallol-1-methyläther.

Lösungsmittel: Hexan.

(Tafel 11. Kurve 4.)

Kp.: 12 mm 125 ° C. F.: 41,5—42,5 ° C.

0,001 —m

0,0001 —m

Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
3543	2820	1,605	3656	2735	2,605
3556	2810	2,781	3705	2699	2,781
3561	2806	2,906	3822	2619	2,781
3571	2798	2,017	3897	2567	2,605
3574	2796	2,082	4105	2431	2,605
3580	2792	2,158	4192	2408	2,781
3585	2788	2,259	4187	2383	2,906
3598	2778	2,385	4217	2367	3,017
3609	2769	2,497	4218	2367	3,082
3630	2753	2,561	4247	2348	3,158
3648	2741	2,561	4263	2340	3,259
3652	2738	2,561	4296	2320	3,385
3682	2715	2,712	4314	2310	3,497
3850	2599	2,712	4328	2303	3,561
3949	2530	2,561	4331	2300	3,712
4001	2494	2,497			
4048	2465	2,497			
4083	2445	2,561			
4131	2417	2,712			
4191	2380	2,942			
4225	2363	3,042			
4244	2350	3,124			
4249	2348	3,200			
4275	2333	3,311			
4299	2319	3,420			
4312	2311	3,524			
4335	2298	3,636			
4344	2294	3,678			
4376	2277	3,778			
4391	2270	3,843			

Trimethylpyrogallol.
Lösungsmittel: Hexan.
(Tafel 12 Kurve 1.)
F.: 47° C.

0,001 —m			0,0001 —m		
Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
3519	2840	1,605	3592	2783	2,605
3531	2829	1,781	3611	2768	2,781
3535	2826	1,906	3855	2596	2,781
3545	2818	2,017	3938	2537	2,605
3552	2813	2,082	4028	2477	2,605
3555	2811	2,158	4043	2468	2,781
3561	2806	2,259	4113	2427	2,906
3562	2805	2,385	4114	2426	3,017
3585	2788	2,497	4131	2417	3,082
3591	2784	2,561	4140	2410	3,158
3667	2726	2,712	4150	2403	3,259
3843	2603	2,712	4201	2374	3,385
3923	2548	2,561	4209	2371	3,497
3958	2524	2,497	4239	2353	3,561
4024	2481	2,497	4345	2294	3,712
4039	2471	2,561			
4081	2446	2,712			
4105	2431	2,942			
4124	2420	3,042			
4135	2415	3,124			
4135	2415	3,200			
4169	2394	3,311			
4193	2378	3,420			
4225	2362	3,524			
4277	2332	3,636			
4293	2322	3,678			

Elemicin.

Lösungsmittel: Hexan.

(Tafel 12. Kurve 2.)

Kp.: 1 mm 106° C F.: + 8° C.

0,001 —m

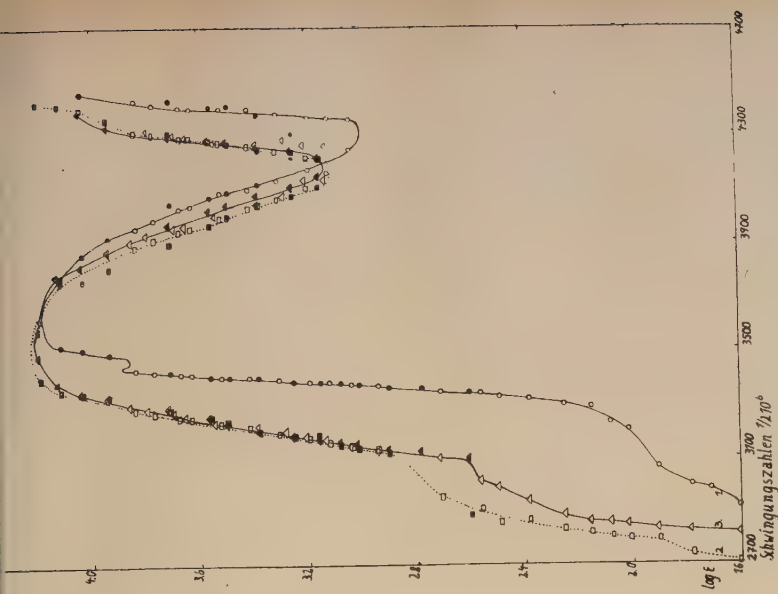
0,0001 —m

Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
3177	3148	1,605	3238	3086	2,605
3179	3145	1,781	3240	3084	2,781
3190	3135	1,906	3259	6065	2,906
3194	3130	2,017	3267	3060	3,017
3195	3130	2,082	3281	3047	3,082
3198	3126	2,158	3299	3030	3,158
3203	3122	2,259	3323	3007	3,259
3205	3120	2,385	3372	2965	3,385
3220	3105	2,497	3404	2937	3,497
3224	3100	2,561	3411	2933	3,561
3236	3088	2,712	3507	2849	3,712
3264	3061	2,942	3588	2786	3,942
3271	3056	3,042	3617	2764	4,042
3289	3040	3,124	3875	2581	4,042
3323	3007	3,200	3954	2528	3,942
3349	2984	3,311	4103	2432	3,712
3372	2965	3,402	4190	2380	3,712
2428	2916	3,524	4255	2344	3,942
3468	2881	3,636	4278	2331	4,042
3480	2871	3,678	4301	2318	4,124
3517	2841	3,778	4323	2305	4,200
3528	2833	3,843	4344	2294	4,311
4053	2462	3,843	4383	2273	4,420
4070	2452	3,778			
4204	2373	3,778			
4223	2364	3,843			

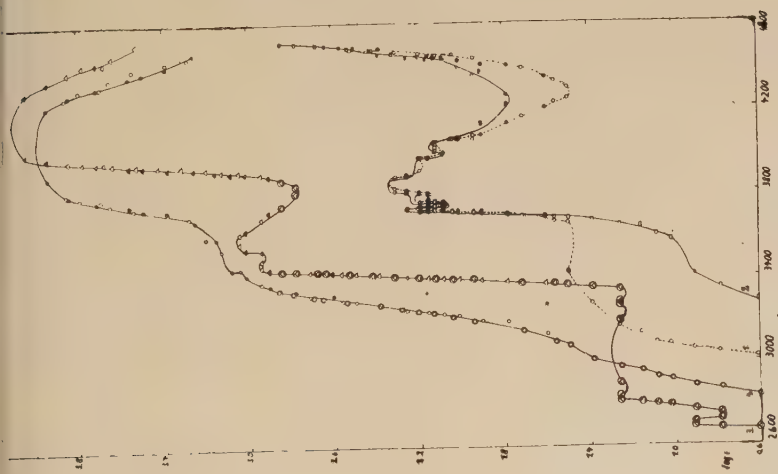
Iso-elemicin.
Lösungsmittel: Hexan.
(Tafel 12. Kurve 3).

Kp.: 1 mm 115—116° C. F.: + 9° C.
0,001 —m 0,0001 —m

Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ	Schwingungs- zahl:	Wellen- länge:	log ϵ
3234	3090	1,605	3556	2810	2,605
3236	3088	1,781	3561	2806	2,661
3319	3010	1,906	3561	2806	2,744
3363	2971	2,017	3569	2799	2,702
3400	2939	2,082	3575	2796	2,805
3431	2913	2,158	3583	2790	2,830
3463	2886	2,258	3636	2747	2,871
3499	2855	2,385	3661	2731	2,781
3523	2837	2,497	3741	2643	2,781
3535	2825	2,561	3765	2656	2,871
3550	2814	2,634	3799	2634	2,830
3550	2814	2,712	3830	2613	2,805
3883	2579	2,712	3845	2601	2,702
3962	2522	2,712	3853	2597	2,744
4000	2495	2,942	3881	2578	2,661
4015	2486	3,042	39,10	2557	2,661
4037	2472	3,124	3917	2553	2,605
4048	2465	3,200	3931	2543	2,744
4066	2454	3,311	3952	2529	2,702
4090	2441	3,420	3957	2525	2,805
4122	2421	3,524	3966	2520	2,830
4161	2398	3,636	3971	2516	2,871
4166	2395	3,678	3984	2507	2,781
4238	2354	3,778	3991	2501	2,906
4245	2349	3,843	4007	2491	3,017
			4027	2477	3,082
			4034	2474	3,158
			4063	2456	3,258
			4089	2442	3,585
			4120	2423	3,500
			4138	2412	3,561
			4224	2363	3,712
			4370	2280	3,942
			4516	2208	4,042

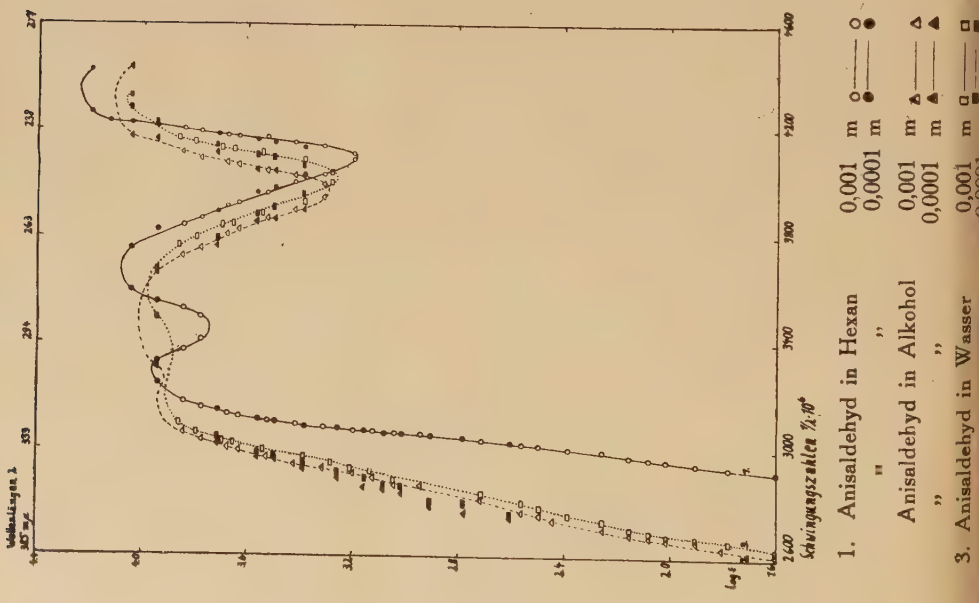


1. p—Oxybenzaldehyd in Äther
0,001 m ○ — ○
0,0001 m ● — ●
2. p—Oxybenzaldehyd in Alkohol
0,001 m □ — □
0,0001 m ■ — ■
3. p—Oxybenzaldehyd in Wasser
0,001 m ▲ — ▲
0,0001 m △ — △

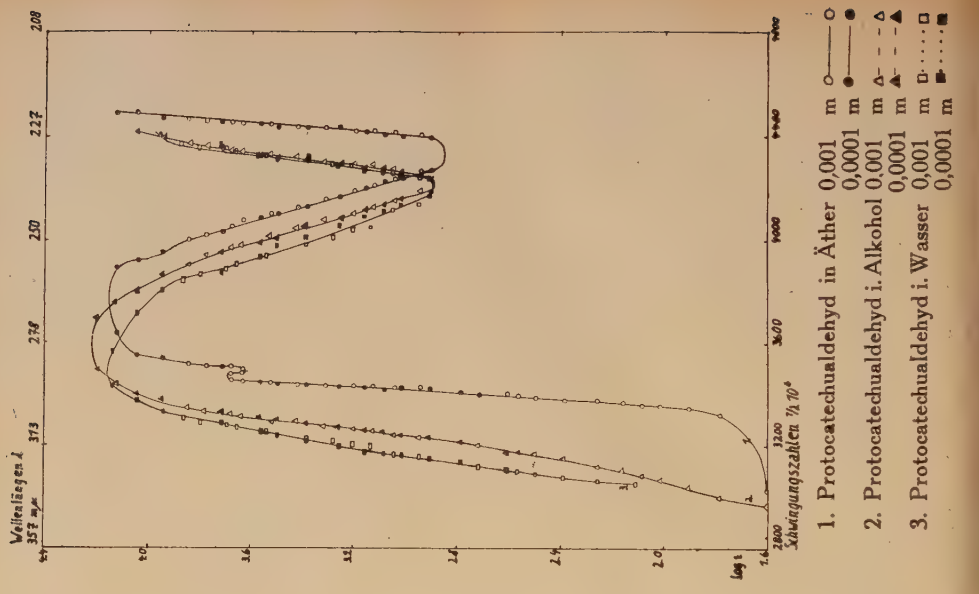


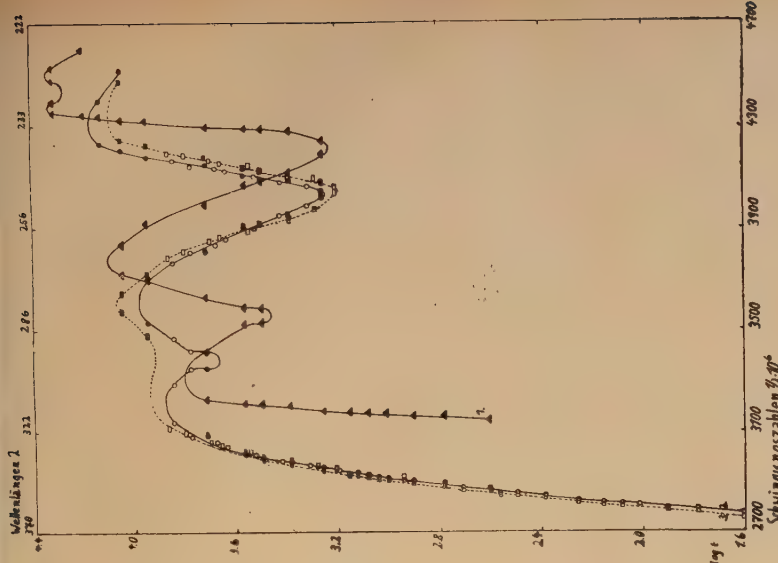
1. Hydrozimaldehyd in Hexan
0,01 m ○ — ○
0,001 m ● — ●
2. Hydrozimaldehyd in Alkohol
0,01 m □ — □
0,001 m ■ — ■
3. Benzaldehyd in Hexan
0,01 m ▲ — ▲
0,001 m △ — △
0,0001 m ○ — ○
0,00001 m ● — ●
4. Benzol in Wasser
0,01 m ○ — ○
0,001 m ● — ●
0,0001 m □ — □
0,00001 m ■ — ■

Tafel 3.

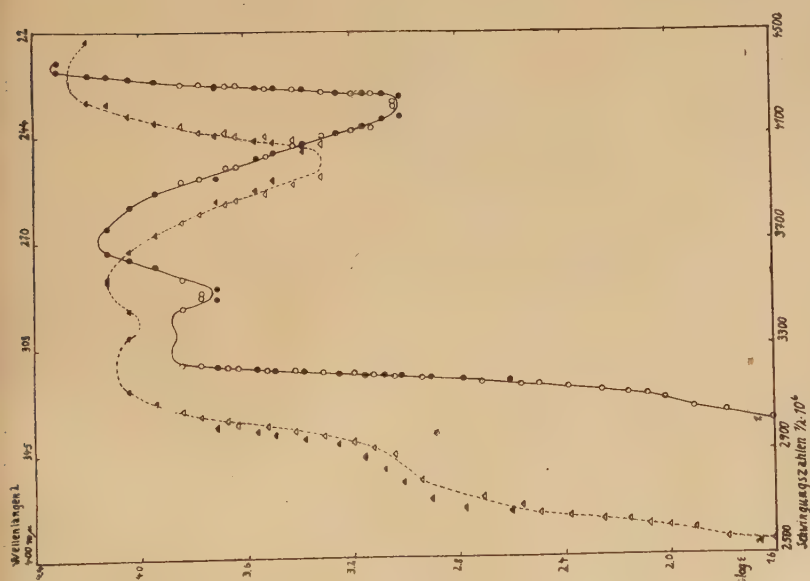


Tafel 4.

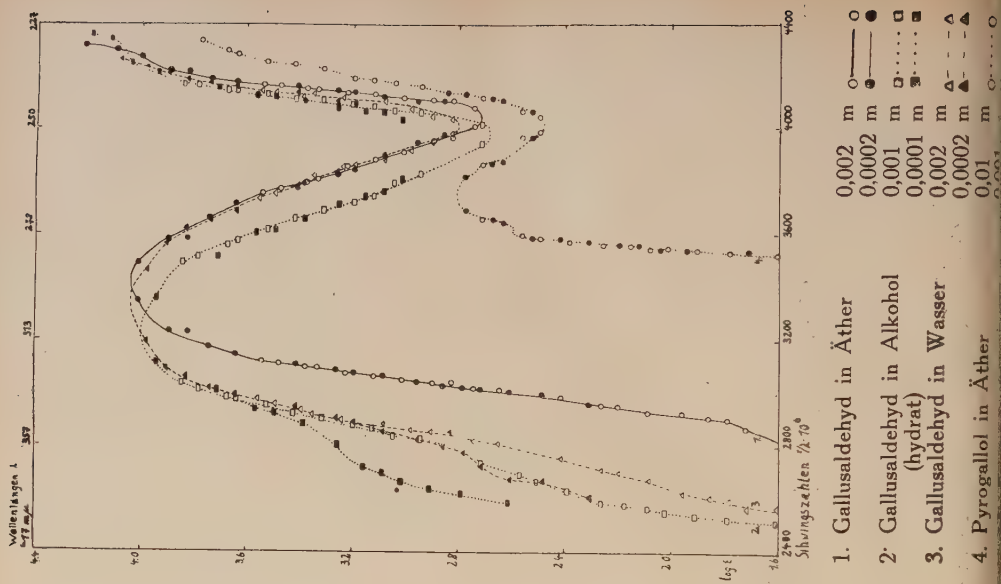
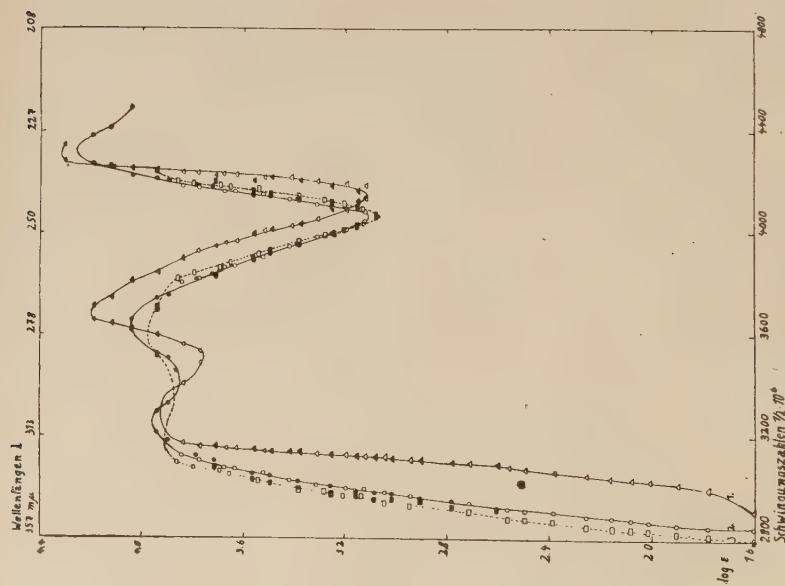


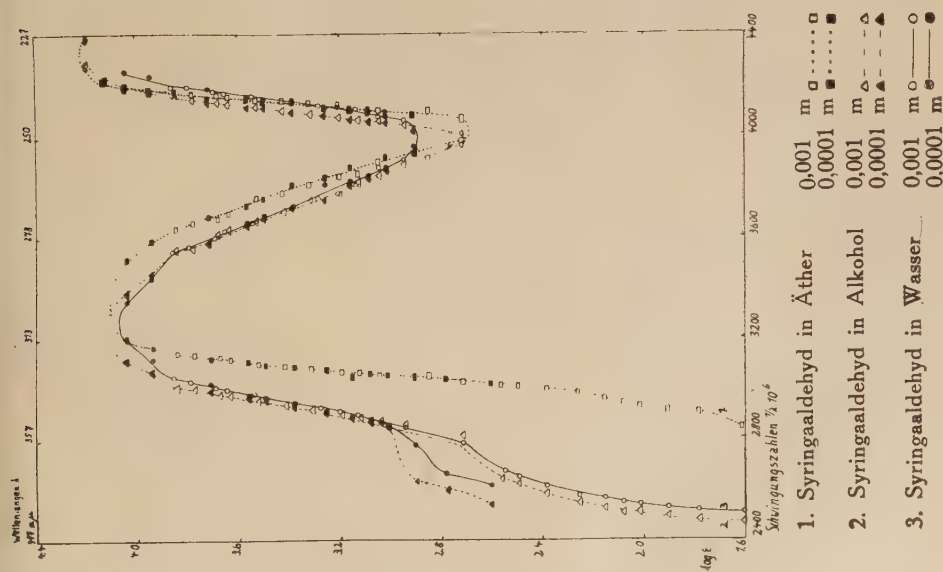
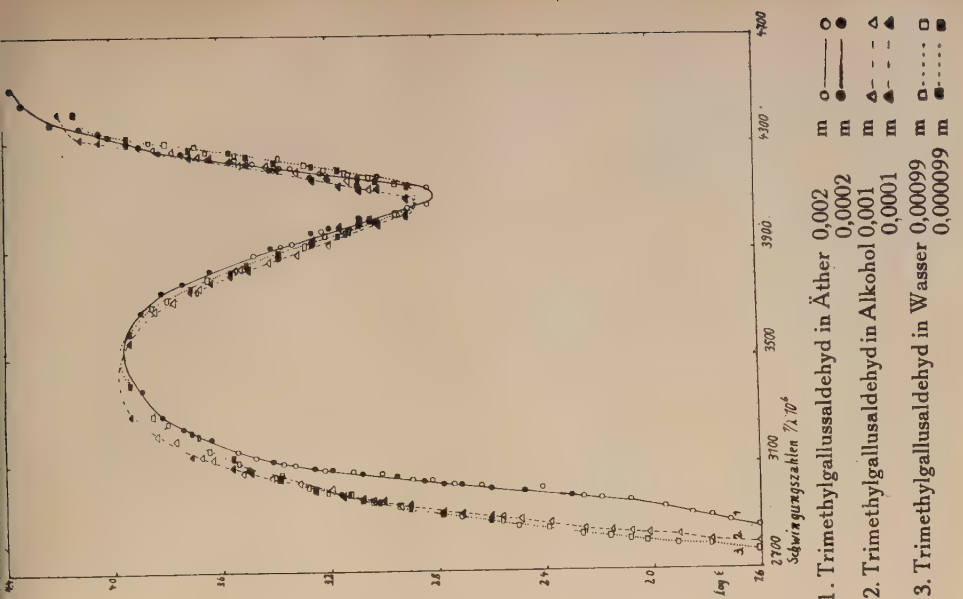


1. Iso-vanillin in Hexan
 2. Iso-vanillin in Alkohol
 3. Iso-vanillin in Wasser
- 0,001 m
 0,001 m
 0,0001 m
 0,001 m
 0,0001 m

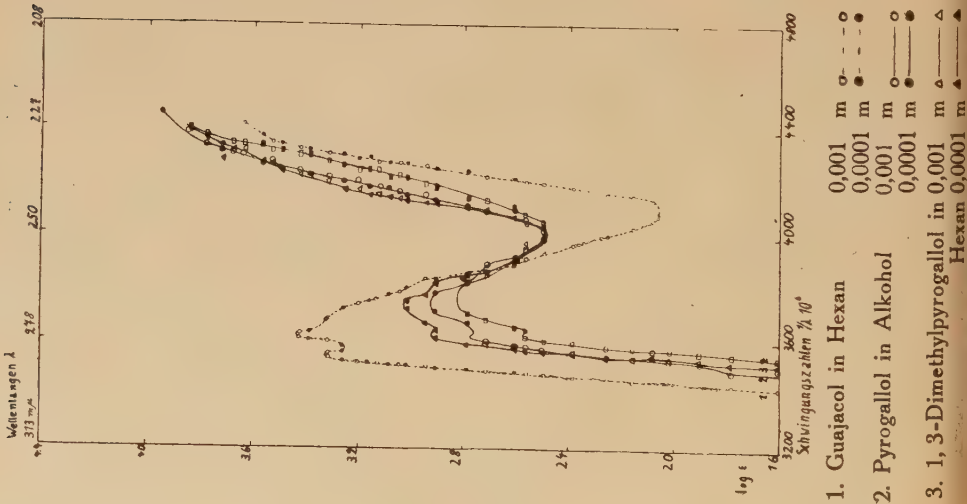


1. Vanillin in Hexan
 2. Vanillin in Alkohol
- 0,001 m
 0,0001 m
 0,001 m
 0,0001 m

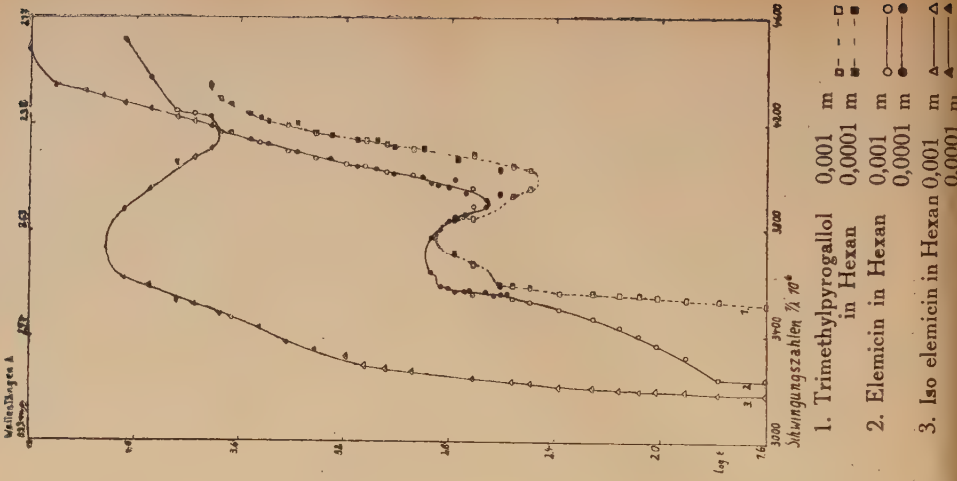




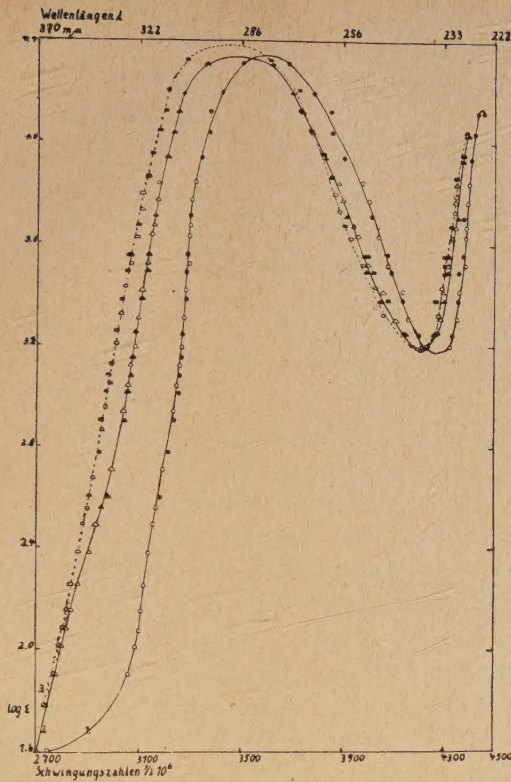
Tafel 11.



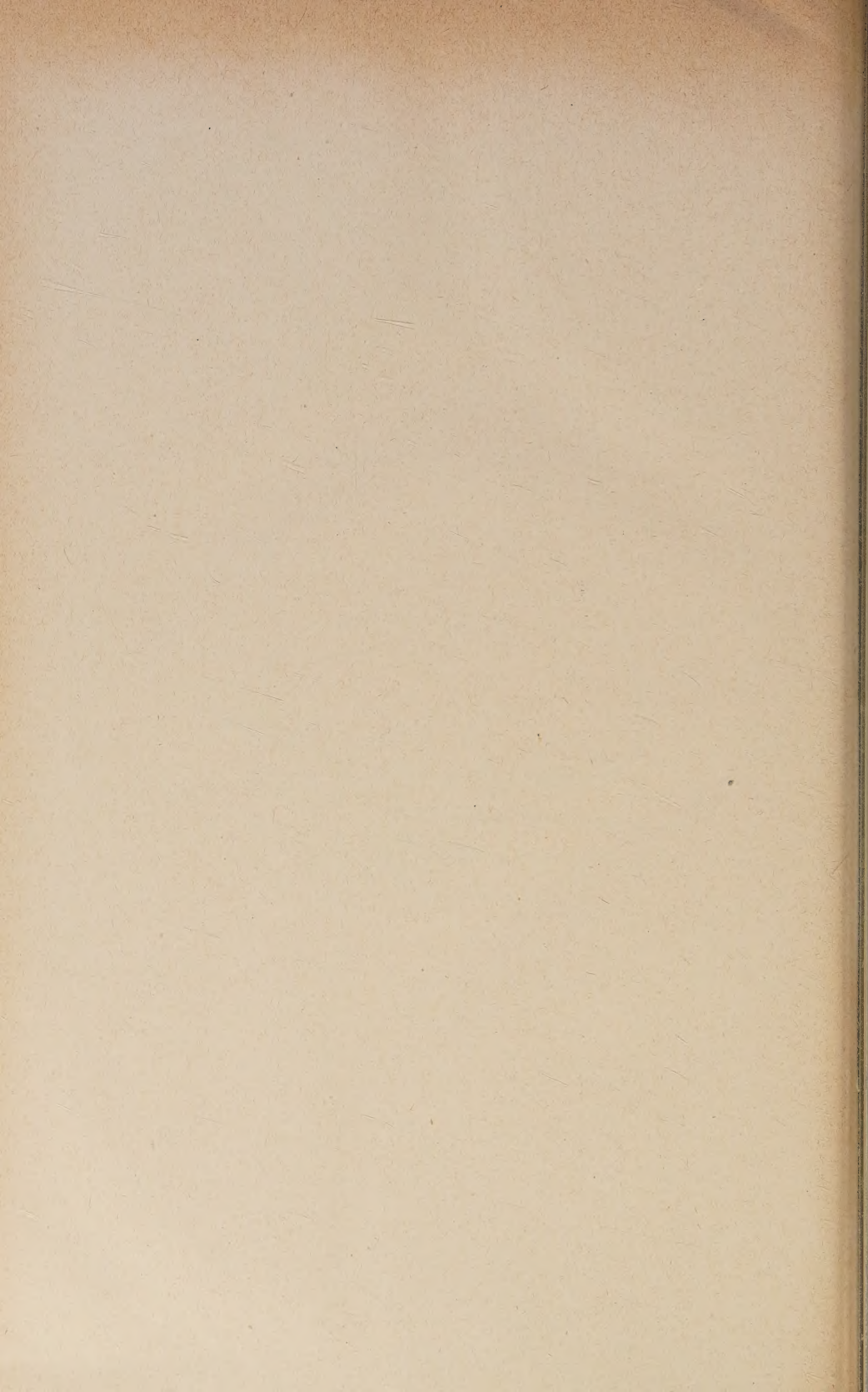
Tafel 12.



Tafel 13.



- | | | |
|---------------------------|----------|-------------------------------------|
| 1. Zimtaldehyd in Hexan | 0,001 m | $\circ$ — $\circ$ |
| | 0,0001 m | $\bullet$ — $\bullet$ |
| 2. Zimtaldehyd in Alkohol | 0,001 m | $\triangle$ — $\triangle$ |
| | 0,0001 m | $\blacktriangle$ — $\blacktriangle$ |
| 3. Zimtaldehyd in Wasser | 0,001 m | $\square$ - - $\square$ |
| | 0,0001 m | $\blacksquare$ - - $\blacksquare$ |



Lebenslauf.

Ich wurde am 14. Okt. 1905 als Sohn des Gutsbesitzers J. Grochtmann zu Avenwedde in Westfalen geboren. Von Ostern 1915 bis Ostern 1924 besuchte ich das Gymnasium zu Gütersloh (Westf.), das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Dem Studium der Chemie widmete ich mich an folgenden Universitäten: Von Herbst 1925 bis Herbst 1927 an der Technischen Hochschule in Charlottenburg und an der Universität Berlin, im Winter-Semester 1927/28 an der Universität Genf, im Sommer 1928 an der Universität London, ab Herbst 1928 wiederum an der Universität Berlin. Das erste Verbandsexamen legte ich bei Prof. Dr. Marckwald, das zweite Verbandsexamen bei den Professoren Bodenstein, Riesenfeld und Simonis ab. Die Doktorarbeit fertigte ich von Herbst 1930 ab im Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem, unter der Leitung von Professor Dr. R. O. Herzog an.

